

# Untersuchung der Verbrennungs- und Ablagerungsmechanismen von Biomassen in Staubfeuerungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. Yunus Poyraz**  
aus Adana (Türkei)

genehmigt von der Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften der  
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 21.11.2019

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

### **Bibliographic Information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.dnb.de>.

Dekan:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernd Lehmann
Vorsitzender Der Promotionskommission:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans-Jürgen Gursky
Betreuer:	Prof. Dr.-Ing. Roman Weber
Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Dissertation Clausthal 2019

### **D 104**

© **Papierflieger Verlag** GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2019  
Telemannstraße 1, 38678 Clausthal-Zellerfeld  
[www.papierflieger.eu](http://www.papierflieger.eu)

Urheberrechtlich geschützt, alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Wege (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2019

**ISBN 978-3-86948-717-5**







# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Phänomen der Ascheablagerung während der Verbrennung staubförmiger Biomasse. Im Zuge dieser Arbeit wurde auch eine umfassende Datenbank der untersuchten Biomassen mit ihren mechanischen Eigenschaften, den Brennstoffanalysen, der Aschechemie, dem Verbrennungs- und Ascheablagerungsverhalten sowie mit den Ablagerungsraten und -strukturen erstellt. Zur Bestimmung der Verschlackungsneigung bzw. Ablagerungseigenschaft der eingesetzten Biomassen in Staubfeuerung wurde die Verbrennung der Biomassen in verschiedenen Temperaturbereichen am IEVB-Verschlackungsreaktor überprüft.

Insgesamt wurden die folgenden sieben Biomassen in vier Gruppen für die Untersuchungen eingesetzt: Holzhackschnitzel (HHS), Holzstaub, Pappel, Gärreste, Getreidereststoffe, Switchgras und Palmkernschalen (PKE). Für jede Biomasse wurden insgesamt zwei Verbrennungs- und vier Ablagerungsuntersuchungen durchgeführt. Zum einen wurde für die durchgeführten Versuche eine Wandtemperatur von 1100 °C eingerichtet, zum anderen betrug die Wandtemperatur der zweiten Versuchseinstellung 900 °C. Für die Ablagerungsuntersuchungen wurden die ungekühlten Keramik-, luftgekühlten Keramik und wassergekühlten Metall-Ablagerungssonden eingeführt. Die Oberflächentemperatur der Ablagerungssonde wurde hinsichtlich der luftgekühlten Keramik sowie wassergekühlten Metallsonde konstant auf 600 °C und 115 °C gehalten.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ablagerung bzw. Ablagerungsrate bei höheren Temperaturen steigen. Die Aschepartikel auf der ungekühlten Keramiksonde sind geschmolzen bzw. festgeklebt, wobei die Aschepartikel auf der luftgekühlten Keramiksonde ziemlich locker sind. Bei der wassergekühlten Metallsonde sind die Einflüsse von Kondensation und Thermophorese zu erkennen. Aufgrund der kondensierenden Alkalien, Alumino-silikaten und der Mineralien, die durch Thermophorese abgelagert wurden, sind die Aschepartikel auf der wassergekühlten Metallsonde teilweise festgeklebt. Die Untersuchungen bei der wassergekühlten Metallsonde weisen im Vergleich zu den luftgekühlten Keramiksonden erhöhte Ablagerungsraten auf. Mit den Experimenten in dieser Arbeit wurden die Ascheablagerungsmechanismen von Biomassen in einer großen Temperaturspanne zwischen 115 °C und 1200 °C untersucht und die Kurve der Ablagerungsraten bestimmt.



# Abstract

This thesis deals with the phenomenon of ash deposition during the combustion of dust-like biomass. In the course of this work a comprehensive database of the analysed biomasses with their mechanical characteristics, the fuel analyses, the ash chemistry, the combustion and deposit behaviour as well as the deposition rates and structures has been compiled. For determining the slagging tendency resp. the deposit characteristics of the used biomasses during dust firing, the combustion of biomass at different temperatures at the IEVB slagging reactor has been examined.

In total the following seven biomasses, divided into four groups, have been used for the analyses: mixed wood (HHS), sawdust, poplar, fermentation residues, grain residues, switch grass, and palm kernel expeller (PKE). For each biomass a total of two combustion and four deposit experiments have been conducted. On the one hand, a wall temperature of 1100 °C has been set up for the executed experiments, on the other hand, the wall temperature of the second test setting has been 900 °C. For the examination of deposit, uncooled and air-cooled ceramic as well as water-cooled metal deposit probes have been implemented. The surface temperature of the deposit probe has been kept at a constant temperature of 600 °C and 115 °C regarding the air-cooled ceramic and the water-cooled metal deposit probes.

The results show that the deposition resp. the rate of deposit increases at higher temperatures. The ash particles on the uncooled ceramic probe melted or stuck to it, whereas the ash particles on the air-cooled ceramic probe were rather loose. With the water-cooled metal probe the impact of condensation and thermophoreses could be detected. Due to the condensing alkalis, aluminosilicates and minerals that were deposited due to thermophoresis, the ash particles on the water-cooled metal probe got partly stuck to it. In comparison to the air-cooled ceramic probes, the findings of the tests with the water-cooled metal probe show an increase of the rate of deposition. With the experiments of the present thesis mechanisms of ash deposits of biomasses within the wide range of temperature between 115 °C and °C have been analysed, and the graph of deposition rates has been determined.



# Inhaltsverzeichnis

**Zusammenfassung**

**Abstract**

**Abbildungsverzeichnis** **iii**

**Tabellenverzeichnis** **vii**

**Abkürzungsverzeichnis** **ix**

**Symbolverzeichnis** **xi**

**1 Einleitung** **1**

1.1 Politische und ökonomische Aspekte . . . . . 3

1.2 Verfahren zur energetischen Nutzung der Biomasse . . . . . 5

1.3 Ziel der Arbeit . . . . . 13

**2 Stand des Wissens** **15**

2.1 Zusammensetzung und Eigenschaften der Biomasse . . . . . 16

2.2 Vorbehandlung der Biomasse . . . . . 17

2.3 Grundlagen der Verbrennung . . . . . 18

2.4 Verschmutzungsproblematik in industriellen Feuerungen der Biomassen 21

2.4.1 Grundlagen der Ansatzbildung . . . . . 23

2.4.2 Verbrennungstechnische Größen zur Ablagerung . . . . . 31

**3 Experimentelles** **33**

3.1 Mechanische Aufbereitung von Biomassen . . . . . 34

3.2 Brennstoffanalysen . . . . . 36

3.3	Zündverhalten . . . . .	42
3.4	Verschlackungsreaktor . . . . .	43
3.5	Bestimmung von Alkalien . . . . .	50
3.5.1	Aufschluss mittels Mikrowellentechnologie . . . . .	52
3.5.2	Flammenphotometrie . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>57</b>
4.1	Korngrößenverteilung . . . . .	57
4.2	Analytische Ergebnisse . . . . .	59
4.3	Zündverhalten . . . . .	64
4.4	Verschlackungsreaktoruntersuchungen . . . . .	65
4.4.1	Abgasmessungen . . . . .	67
4.4.2	Ausbrandanalysen . . . . .	72
4.4.3	Gastemperatur . . . . .	75
4.4.4	Ablagerungsuntersuchungen . . . . .	76
4.5	SEM/EDX-Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop . . . . .	85
4.6	Bestimmung der amorphen und kristallinen Strukturen . . . . .	93
4.7	Bestimmung der Alkalien mit Flammenphotometer . . . . .	95
<b>5</b>	<b>Phasenumwandlungen in der Asche</b>	<b>99</b>
5.1	Thermochemisches Gleichgewicht . . . . .	101
5.2	Einfluss von Kondensation und Thermophorese auf die Ablagerung . . .	109
5.3	Abschätzung des Verschlackungs- und Korrosionsrisikos mithilfe von Kenn- zahlen und Indizes . . . . .	113
5.4	Einfluss der Ascheschmelztemperatur auf Ablagerung . . . . .	114
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>139</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Systematik der biogenen Festbrennstoffe [21] . . . . .	2
1.2	Energiebereitstellung aus erneubaren Energieträgern im Jahr 2017 [28] und Primärenergieverbrauch in Deutschland 2018 [3, 24] . . . . .	6
1.3	Wärmeverbrauch aus erneuerbaren Energien im Jahr 2017 [28] . . . . .	7
1.4	Thermische Konversionsverfahrens zur Biomassenutzung [21] . . . . .	8
1.5	Schematische Darstellung von Bioliq-Anlage [30, 64, 82, 87] . . . . .	9
1.6	Feuerungssysteme in Abhängigkeit von Anlagengröße und Form der Bio- masse [121] . . . . .	11
2.1	Systematik der Brennstoffeigenschaften [21] . . . . .	15
2.2	Phasen der thermochemischen Umwandlung [66, 77] . . . . .	19
2.3	Fotografien typischer Ascheablagerungen der Festbrennstoffen (a) und e) Brennerauge (b) Strahlungsüberhitzer (c) Kesselübergangspfad, (d) Abgasgebläse [20, 124] . . . . .	22
2.4	Schematische Darstellung des trägen Partikelaufralls auf einen kreis- förmigen Zylinder im Querstrom [16, 32, 116] . . . . .	24
2.5	Aufschlagswahrscheinlichkeit für kugelförmige Partikel, die sich einem Zylinder nähern [136] . . . . .	26
2.6	Thermophoretische Kraft auf Partikel in einer thermischen Grenzschicht eines Rohres [95, 96] . . . . .	27
3.1	Vervendeter Halm-Häcksler, bestehend aus Ballenauflöser und Stroh- mühle [6] . . . . .	35
3.2	Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens nach DIN 51730 und ASTM D1857 . . . . .	41
3.3	Prinzipieller Aufbau des Zündreaktors . . . . .	43
3.4	Schematische Darstellung des Verschlackungsreaktors . . . . .	44
3.5	Oberer und unterer Teil des Verschlackungsreaktors [13] . . . . .	46
3.6	Der in den Untersuchungen verwendete Ascheentnahmesonde . . . . .	47
3.7	Der in den Untersuchungen verwendete Absaugpyrometer . . . . .	48

3.8	Rasterelektronenmikroskop - CAMECA SX100 vom Institut für Endlagerforschung der TU Clausthal (IELF) . . . . .	50
3.9	Mikrowellenaufschlussgerät (links) und Flammenphotometer BWB XP des Herstellers BWB Technologies (rechts) . . . . .	53
4.1	Korngrößenverteilung der ausgewählten Biomassen . . . . .	57
4.2	Kalorische Daten der Biomassen . . . . .	61
4.3	Ascheschmelzverhalten der Biomassen . . . . .	63
4.4	Zündverhalten der Biomassen . . . . .	64
4.5	Zündtemperatur der Biomassen als Funktion der flüchtigen Bestandteile . . . . .	65
4.6	Geräte für Messungen in der Flamme: A - Gasentnahmesonde (Messung der Gaszusammensetzung), B - Partikelentnahmesonde (Partikelausbrand), C - Absaugpyrometer (Gastemperatur) . . . . .	67
4.7	Gemessene Sauerstoffkonzentration der Biomassen . . . . .	68
4.8	Gemessene Kohlenstoffdioxidkonzentration der Biomassen . . . . .	69
4.9	Gemessene Stickstoffoxidkonzentration bei den Luftzahlen $\lambda = 1,2$ (oben) und $\lambda = 1,8$ (unten) . . . . .	70
4.10	Gemessene Kohlenstoffmonoxidkonzentration bei einer Luftzahl $\lambda = 1,2$ (oben) und $\lambda = 1,8$ (unten) . . . . .	72
4.11	Die gemessenen Ausbrandanteile der Ascheproben bei Luftzahlen von $\lambda = 1,8$ (oben) und $\lambda = 1,2$ (unten) . . . . .	75
4.12	Gemessene Abgastemperatur der Biomassen . . . . .	76
4.13	Die Ablagerungssonden der Biomasse HHS . . . . .	77
4.14	Die Ablagerungssonden der Biomasse Holzstaub . . . . .	77
4.15	Die Ablagerungssonden der Biomasse Getreidereststoffe . . . . .	78
4.16	Die Ablagerungssonden der Biomasse Gärreste . . . . .	78
4.17	Die Ablagerungsrate als Funktion der Partikeltemperatur . . . . .	82
4.18	Die Aufschlagswahrscheinlichkeit als Funktion der Stokes- und Reynoldszahl [6, 107, 138] . . . . .	83
4.19	Die Anhaftungswahrscheinlichkeit als Funktion der Partikeltemperatur . . . . .	85
4.20	Die eingebetteten Proben zur SEM/EDX-Analyse . . . . .	86
4.21	SEM-Bilder und EDX-Punktanalysen der Biomasse HHS (a) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 1100\text{ °C}$ , $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 900\text{ °C}$ , $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde, $T_s = 600\text{ °C}$ , d) wassergekühlte Metallsonde, $T_s = 115\text{ °C}$ ) . . . . .	88

4.22 SEM-Bilder und EDX-Punktanalysen der Biomasse Holzstaub (a) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 1100\text{ °C}$ , $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 900\text{ °C}$ , $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde, $T_s = 600\text{ °C}$ , d) wassergekühlte Metallsonde, $T_s = 115\text{ °C}$ ) . . . . .	89
4.23 SEM-Bilder und EDX-Punktanalysen der Biomasse Getreidereststoffe (a) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 1100\text{ °C}$ , $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 900\text{ °C}$ , $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde, $T_s = 600\text{ °C}$ , d) wassergekühlte Metallsonde, $T_s = 115\text{ °C}$ ) . . . . .	90
4.24 SEM-Bilder und EDX-Punktanalysen der Biomasse Gärreste (a) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 1100\text{ °C}$ , $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 900\text{ °C}$ , $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde, $T_s = 600\text{ °C}$ , d) wassergekühlte Metallsonde, $T_s = 115\text{ °C}$ ) . . . . .	91
4.25 SEM-Bild und EDX-Punktanalyse der Biomasse Switchgras auf der ungekühlten Keramiksonde, $T_w = 1100\text{ °C}$ , $\lambda = 1,2$ . . . . .	92
4.26 Messergebnisse der Röntgendiffraktometrieanalyse für Biomasse HHS (Darstellung im Großformat befindet sich im Anhang) . . . . .	93
4.27 Messergebnisse der Röntgendiffraktometrieanalyse für Biomasse Holzstaub (Darstellung im Großformat befindet sich im Anhang) . . . . .	94
4.28 Messergebnisse der Röntgendiffraktometrieanalyse für Biomasse Gärreste (Darstellung im Großformat befindet sich im Anhang) . . . . .	94
4.29 Messergebnisse der Röntgendiffraktometrieanalyse für Biomasse Getreidereststoffe (Darstellung im Großformat befindet sich im Anhang) . . . . .	95
5.1 Die Phasendiagramme von $K_2O-Na_2O-CaO-SiO_2$ (Darstellung im Großformat befindet sich im Anhang) . . . . .	100
5.2 Zusammenfassung des Schmelzverhaltens [105] . . . . .	101
5.3 Die Erweichungstemperatur der Aschen als Funktion des Gehaltes an $(K_2O+P_2O_5+N_2O)$ (berechnet durch die Röntgenfluoreszenzanalyse) . . . . .	102
5.4 Die Erweichungstemperatur der Aschen als Funktion des Gehaltes an $(CaO+MgO+SiO_2)$ (berechnet durch die Röntgenfluoreszenzanalyse) . . . . .	102
5.5 Bilder aus der Videoaufnahme in Port-3 . . . . .	104
5.6 Partikelverhalten beim Aufprall auf die Sonde [81] . . . . .	105
5.7 Die Ablagerungsrate bei $1100\text{ °C}$ als Funktion des Festphasenanteils der Asche (FactSage) . . . . .	106
5.8 Die Ablagerungsrate als Funktion der Partikeltemperatur mit der Biomasse Switchgras-2 . . . . .	109

5.9	Die Umwandlung von Kalium in der Verbrennung [142] . . . . .	110
5.10	Stoffmengenanteile der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgas- temperatur für die Biomasse HHS (FactSage) . . . . .	112
5.11	Die Ablagerungsraten als Funktion der Erweichungstemperatur . . . . .	115
6.1	Die Ablagerungsmechanismen als Funktion der Partikel-Sondentemperatur (*1)teilweise geklebte aber lockere Ablagerung, *2)nicht geschmolzene lockere Ablagerung, *3)geschmolzene und festgeklebte Ablagerung) . .	121
A.1	Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastem- peratur für die Biomasse Holzstaub (FactSage) . . . . .	150
A.2	Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastem- peratur für die Biomasse Pappel (FactSage) . . . . .	150
A.3	Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastem- peratur für die Biomasse Gärreste (FactSage) . . . . .	151
A.4	Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastem- peratur für Biomasse Getreidereststoffe (FactSage) . . . . .	151
A.5	Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastem- peratur für die Biomasse PKE (FactSage) . . . . .	152
A.6	Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastem- peratur für die Biomasse Switchgras (FactSage) . . . . .	152
A.7	Die Ablagerungssonden der Biomasse Switchgras . . . . .	153
A.8	Die Ablagerungssonden der Biomasse Pappel . . . . .	153
A.9	Die Ablagerungssonden der Biomasse PKE . . . . .	153
A.10	Messergebnisse der XRD-Analyse für Biomasse HHS . . . . .	154
A.11	Messergebnisse der XRD-Analyse für Biomasse Holzstaub . . . . .	155
A.12	Messergebnisse der XRD-Analyse für Biomasse Gärreste . . . . .	156
A.13	Messergebnisse der XRD-Analyse für Biomasse Getreidereststoffe . . .	157
A.14	Messergebnisse der XRD-Analyse für Biomasse Switchgras . . . . .	158
A.15	Das Phasendiagramm von $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ . . . . .	159
A.16	Das Phasendiagramm von $\text{CaO-SiO}_2$ . . . . .	160
A.17	Das Phasendiagramm von $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ . . . . .	161
A.18	Das Phasendiagramm von $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ . . . . .	162

# Tabellenverzeichnis

1.1	Entwicklungspfade des Energiekonzepts [8] . . . . .	4
3.1	Die ausgewählten Biomassen . . . . .	33
3.2	Technische Daten des Rasterelektronmikroskops . . . . .	50
4.1	Charakteristische RRSB-Kennzahlen . . . . .	58
4.2	Ausgewählte Biomassen und deren Analysen . . . . .	60
4.3	als Oxid berechnete Aschezusammensetzung (Röntgenfluoreszenzanalyse) . . . . .	62
4.4	Gemessene Ascheschmelztemperaturen der Biomassen . . . . .	63
4.5	Die in NO umgesetzter Brennstoff-Stickstoff-Anteile . . . . .	71
4.6	Die gemessenen Ablagerungsmengen der Biomassen . . . . .	80
4.7	Die gesamten Ablagerungsdaten der Biomassen . . . . .	84
4.8	Gehalte an Alkalien in Biomassen in Vol.-ppm . . . . .	96
4.9	Gehalte an Alkalien in Flugaschen am Port-3 in Vol.-ppm . . . . .	96
4.10	Gehalte an Alkalien in Biomassen bezogen auf wasserfreie Bezugsbasis . . . . .	97
4.11	Gehalte an Alkalien in Flugaschen am Port-3 bezogen auf wasserfreie Bezugsbasis . . . . .	98
5.1	Die mit FactSage berechneten festen und flüssigen Mineralien (a) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 1100\text{ °C}$ , $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 900\text{ °C}$ , $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde, $T_s = 600\text{ °C}$ , d) wassergekühlte Metallsonde, $T_s = 115\text{ °C}$ ) . . . . .	103
5.2	Brennstoff- und Ascheanalysen der Biomassen Switchgräser . . . . .	108
5.3	Gesamte Alkalien und Erdalkalien in Gasphase oder in Feinpartikel während der Ablagerungszeit . . . . .	111
5.4	Verschlackungszahlen und -indizes der Biomassen (a) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 1100\text{ °C}$ , $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde, $T_w = 900\text{ °C}$ , $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde, $T_s = 600\text{ °C}$ , d) wassergekühlte Metallsonde, $T_s = 115\text{ °C}$ ) . . . . .	114

A.1	Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse HHS . . . . .	139
A.2	Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse Holzstaub . . . . .	140
A.3	Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse Gärreste . . . . .	141
A.4	Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse Getreidereststoffe .	142
A.5	Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse Pappel . . . . .	143
A.6	Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse PKE . . . . .	144
A.7	Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse Switchgras . . . . .	145
A.8	Die gemessenen Siebdaten der Biomasse HHS . . . . .	146
A.9	Die gemessenen Siebdaten der Biomasse Holzstaub . . . . .	146
A.10	Die gemessenen Siebdaten der Biomasse Gärreste . . . . .	147
A.11	Die gemessenen Siebdaten der Biomasse Getreidereststoffe . . . . .	147
A.12	Die gemessenen Siebdaten der Biomasse PKE . . . . .	148
A.13	Die gemessenen Siebdaten der Biomasse Switchgras . . . . .	148
A.14	Die gemessenen Siebdaten der Biomasse Pappel . . . . .	149

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AGEE	Die Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien
CCSEM	Computergesteuerte Rasterelektronenmikroskopie
CFD	Computational Fluid Dynamics
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
EE	Erneuerbare Energien
F-AES	Flammen-Atomemissionsspektroskopie
HHS	Holzhackschnitzel
IR	Infrarot
ISO	Die Internationale Organisation für Normung
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LOQ	Limit of quantification
NDIR	Nichtdispersiver Infrarot
PKE	Palmkernschalen (Palmkernexpeller)
RRSB	Rosin-Rammmler-Sperling-Bennett
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SEM	Scanning Electron Microscopy
SNG	Synthetic Natural Gas
WDRFA	Wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse
XRD	Röntgendiffraktometrie
PTFE	Polytetrafluorethylen
PEEK	Polyetheretherketon
TC	Gesamter Kohlenstoffgehalt
TIC	Anorganischer Kohlenstoffgehalt
TOC	Organischer Kohlenstoffgehalt
WDS	Detektion der Röntgenstrahlung





# Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung
$A_0$	Aschegehalt im Rohbrennstoff
$A_1$	Aschegehalt in der im Reaktor entnommenen Flugasche
$A_i$	Aschegehalt der Probe
$AI$	Alkali-Index
$AK$	Alkali-Kennzahl
$b$	Grad des Ausbrandes
$C_0$	Gehalt an brennbaren Stoffen im Rohbrennstoff
$C_1$	Gehalt an brennbaren Stoffen in der Flugasche
$c_K$	Wärmekapazität des Kalorimeters
$C_{\text{fix}}$	fixer Kohlenstoffgehalt
$d_p$	Partikeldurchmesser
$d$	der Teilchen-Äquivalentdurchmesser (RRSB)
$d$	Abszisse-Feinheitsmerkmal der Verteilung (RRSB)
$D(d)$	Durchgang der Partikel (RRSB)
$D_p$	Durchmesser des Abscheiderohres
$f_{\text{Hey}}$	Durchmesser des Abscheiderohres
$F_u$	Fouling-Index
$FB$	Gehalt an flüchtigen Bestandteilen
$H$	Gehalt an Wasserstoff im Brennstoff
$H_o$	Brennwert
$H_u$	Heizwert
$i.roh$	im Rohzustand
$i.an$	im analysenfeuchten Zustand
$i.wf$	im wasserfreien Zustand
$i.waf$	im wasser- und aschefreien Zustand
$N$	Gehalt an Stickstoff im Brennstoff
$R_{\frac{B}{S}}$	Base/Säure-Verhältnis
$R_s$	Babcock-Index/Slagging Factor
$R$	Teune-Zahl
$R(d)$	Rückstand der Partikel (RRSB)

Symbol	Beschreibung
$S_v$	Volumenbezogene Oberfläche (RRSB)
$St$	Stokes-Zahl
$u_p$	Partikelgeschwindigkeit
$w_E$	Einwaage der Probe
$w_i$	Konzentration des Elements in der Probe
$W$	Wassergehalt
$V$	Volume
$T_A$	Erweichungstemperatur
$T_C$	Halbkugeltemperatur
$T_D$	Fließtemperatur
$T_w$	Wandtemperatur
$T_s$	Oberflächentemperatur der Ablagerungssonde
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie
$\lambda$	Luftzahl
$\rho_p$	Partikeldichte
$\eta_{\text{front}}$	Anzahl der auf Rohr treffenden Partikel
$\eta_{\text{impact,CFD}}$	Mit CFD geschätzter Aufschlagswahrscheinlichkeit
$\eta_p$	Dynamische Viskosität

# 1 Einleitung

Der Begriff **Biomasse** weist eine Vielzahl unterschiedlicher Begriffsbestimmungen und Definitionen auf. Allgemein bezieht sich Biomasse auf die Gesamtheit aller Lebewesen unter Einbezug des abgestorbenen Materials. Alle organischen Stoffe pflanzlicher oder tierischer Herkunft, die als Energieträger zum Einsatz kommen, werden im Kontext der erneuerbaren Energien als Biomasse bezeichnet. Gemäß der Definition der Erneuerbare-Energie-Richtlinie der Europäischen Union bezieht sich Biomasse auf den biologisch abbaubaren Teil von Erzeugnissen, Reststoffen und Abfällen der Landwirtschaft mit biologischem Ursprung (tierische sowie pflanzliche Stoffe einbezogen), der Forstwirtschaft und den damit einhergehenden Wirtschaftszweigen, die Fischerei und Aquakultur inkludiert. Der aufgeführten Definition zufolge beinhaltet Biomasse ebenso den biologisch abbaubaren Teil der Abfälle aus Industrie sowie aus Haushalten [19].

Demzufolge umfasst der Bereich Biomasse u. a. den Bereich der Pflanzen und Pflanzenbestandteile sowie der Energieträger, die aus Pflanzen oder Pflanzenbestandteilen produziert werden. Sowohl Abfälle und Nebenprodukte mit pflanzlicher bzw. tierischer Herkunft aus der Land-, Fischerei- und Forstwirtschaft als auch aus den entsprechend nachgelagerten Verarbeitungsbetrieben, z. B. Restholz aus Betrieben der Holzbe- und -verarbeitung und der Holzwerkstoffindustrie, werden als Biomasse definiert. Im weitesten Sinne gehören auch Landschaftspflegegut und Treibsel der Gewässer- und Uferpflege sowie Gebraucht- bzw. Altholz und Bioabfälle dazu. Zukünftig werden Energiepflanzen hinsichtlich der Potenziale und Möglichkeiten beim geplanten Ausbau der Energieerzeugung aus Biomasse den höchsten Beitrag leisten. Insbesondere zur energetischen Verwendung werden Energiepflanzen angebaut und ermöglichen nach Bedarf Substrate zur Biogaserzeugung, beispielsweise zum Anbau von Gras, Mais, Hirse, Getreide, Zuckerrüben und anderen Kulturen) sowie holzartige bzw. lignocellulosehaltige Biomasse zur Festbrennstoffverwendung (beispielsweise schnell wachsende Baumarten, Miscanthus und andere Großgräser) [1, 19].

Zu Beginn ermöglicht diese Gliederung eine Klassifizierung der biogenen Brennstof-

fe hinsichtlich ihrer Herkunft in Energiepflanzen sowie der Rückstände und Nebenprodukte. Grundsätzlich lässt sich neben dem Ursprung zwischen halmgutartiger und holzartiger Biomasse differenzieren. Die Systematik der biogenen Festbrennstoffe wird in Abbildung 1.1 aufgezeigt [21, 51].

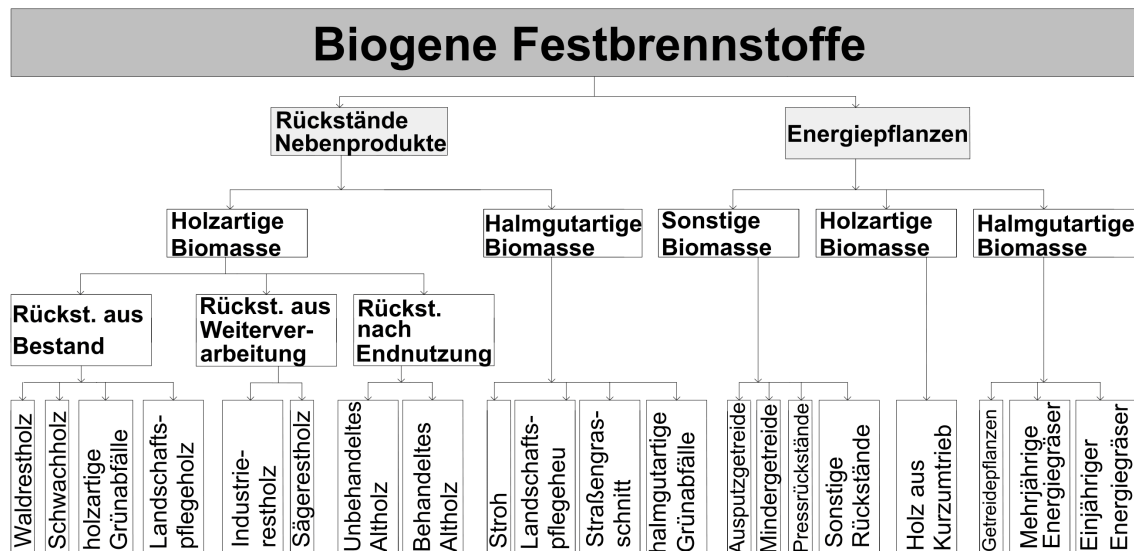


Abbildung 1.1: Systematik der biogenen Festbrennstoffe [21]

Sowohl die Rohstoffbasis und die Energieträger, die dadurch produziert werden, als auch die Umwandlungsverfahren und die Formen der Endenergie ermöglichen eine umfassende Varianz. Der Einsatz von Biomasse kann in gasförmiger, flüssiger und fester Form für die Wärmeerzeugung, die Stromgewinnung sowie für die Herstellung von Biokraftstoffen erfolgen. Aufgrund vielfältiger Technologien und Verfahren und in differenzierten Leistungsklassen kann Energie aus Biomasse erzeugt werden [52].

Dagegen können biogene fossile Brennstoffe wie Erdöl, Kohle, Erdgas und Torf nicht als Biomasse klassifiziert werden, weil eine Regeneration in überschaubaren Zeiträumen nicht erfolgen kann und die Kennzeichen der Erneuerbarkeit demnach nicht erfüllt werden. Als ein- oder mehrjährige Kulturen produzieren Energiepflanzen periodische und nachhaltige Biomasseerträge. Gegenüber anderen erneuerbaren Energien weist die Biomasse den besonderen Vorteil auf, dass sie über längere Zeiträume, also über viele Monate oder Jahre, speicherbar bzw. lagerfähig ist und demnach bei Bedarf zur Energieerzeugung eingesetzt werden kann [51].

## 1.1 Politische und ökonomische Aspekte

Wie wird die energetische Nutzung von Biomasse umgesetzt und unter welchen ökonomischen Rahmenbedingungen können Biomasseanlagen errichtet bzw. wirtschaftlich betrieben werden? Im Folgenden wird die Darstellung der Strom-, Wärme- und Biokraftstoffgestehungskosten aus Biomasse erläutert, ebenfalls in Relation zu weiteren Formen der Energieerzeugung aus fossilen und weiteren erneuerbaren Energien. Zudem werden sowohl die zu berücksichtigenden Kosten der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung bezüglich der Erbauung und Inbetriebnahme von Biomasseanlagen aufgezeigt als auch die Umsätze hinsichtlich der Errichtung und des Betriebes von Biomasseanlagen in den vergangenen Jahren. Aufgrund der umfassenden Bandbreite und Unterschiede in Bezug auf die Art und Leistung von Biomasseanlagen kann für die drei aufgeführten Bereiche lediglich eine Zusammenfassung der Zahlen geboten werden. Eine ausführliche Abbildung möglicher Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen nach (1) Art der Anlage: die Verfeuerung fester Biomasse, Biogasaufbereitungsanlagen, Biogasanlagen, (Heiz-)Kraftwerke usw., (2) den verwendeten Einsatzstoffen (Waldholz, Energiepflanzen, Bahnschwellen usw. sowie (3) der Leistungsklasse (von 1 kW bis > 20 MW). Zudem wurde der aktuellste Stand der Daten je nach Verfügbarkeit verwendet. Insbesondere im Bereich der Wärmeerzeugung aus Biomasse können die Daten jedoch lediglich begrenzt belastet werden, da der Einsatz biogener Festbrennstoffe nur in geringem Maße erfasst wird [8, 123].

Der Grund für die Unterstützung von Bioenergie und erneuerbaren Energien, sowohl seitens der EU als auch seitens der deutschen Bundesregierung, ergibt sich nicht nur aus der Endlichkeit fossiler Rohstoffe, sondern auch durch ihre Nutzung, die sich verstärkend auf den Treibhauseffekt auswirkt. Neben der Energieeinsparung und -steigerung bauen die Strategien zur Gewährleistung der Energieversorgung und zum Klimaschutz auf die Verwendung erneuerbarer Energien [52].

Die Bioenergie-Potenziale Deutschlands, der bereits verwendete Anteil sowie die möglichen, noch zu erschließenden Reserven werden anhand des Biomasseaktionsplans aufgezeigt. Die Strategien der Bundesregierung zum Ausbau der Verwendung von Bioenergie im Wärme-, Strom- und Kraftstoffbereich sowie die diesbezüglich vorgesehenen Maßnahmen werden darauf aufbauend erörtert. Das Energiekonzept der Bundesregierung, das ein Gesamtkonzept der künftigen Energieversorgung für Deutschland einschließlich des Bereichs Bioenergie beinhaltet, fokussiert ebenfalls den Ausbau der drei Bereiche

Wärme, Kraftstoffe und Strom aus nachhaltiger Biomassenutzung. Im Energiekonzept wurden verschiedene Richtlinien für eine umweltschonende, zuverlässige und finanziell tragbare Energieversorgung formuliert. Außerdem ist für die Strategie zur Umstellung der Energieversorgung auf überwiegend erneuerbare Energien ein langfristig angelegter Planungszeitrahmen bis 2050 vorgesehen. Die wichtigen und messbaren Kriterien des Energiekonzepts umfassen neben der Treibhausgas-Emissionsminderung den Anteil erneuerbarer Energien am Bruttoendenergieverbrauch. Darüber hinaus werden der Anteil der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch und der Primärenergieverbrauch mit einbezogen [1, 19, 25, 53].

Die in der nachfolgenden Tabelle 1.1 aufgeführten Entwicklungspfade werden hinsichtlich dieser Kriterien erörtert:

Tabelle 1.1: Entwicklungspfade des Energiekonzepts [8]

Zieljahr	Treibhausgas-Emissions-minderung (Bezugsjahr 1990)	Anteil der erneuerbaren Energien am Bruttoendenergieverbrauch	Anteil der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch	Primärenergieverbrauch (Bezugsjahr 2008)
2020	-40 %	18 %	35 %	-20 %
2030	-55 %	30 %	50 %	
2040	-70 %	45 %	65 %	
2050	-85 % bis -95 %	60 %	80 %	-50 %

Eine Verdoppelung der Sanierungsrate im Gebäudebestand von derzeit jährlich  $< 1$  Prozent auf 2 Prozent wird zudem aktuell zur Verbesserung der Effizienz der Gebäudeenergieversorgung anvisiert. Im Verkehrsbereich soll der Endenergieverbrauch bis zum Jahr 2020 um rund 10 Prozent und um rund 40 Prozent bis zum Jahr 2050 reduziert werden (Bezugsjahr 2005). Im Energiekonzept werden Ausbaumaßnahmen und Restriktionen zur Bioenergie folgendermaßen dargestellt: Zunächst soll eine optimierte Ausschöpfung von heimischen Bioenergiepotenzialen erfolgen. Eine weitere Maßnahme bezieht sich auf die Flächen- sowie Energieeffizienz, die gesteigert werden soll durch optimierte Bewirtschaftungsformen, stärkere Biomasseverwertung in Kraft-Wärme Koppelungsanlagen und durch die Entwicklung eines Verfahrens zum Ausbau steuerbarer, aus Biomasse erstellter Stromproduktion. Zudem sollen integrierte Biomassenutzungskonzepte, also die innovative Kombination von Anlagen und Verfahren, weiterentwickelt werden. Das Konzept umfasst ebenso die verstärkte Verwendung von Biomethan, was durch weitere Einspeisemöglichkeiten ins Erdgasnetz zur Energiebereitstellung gewährleistet werden soll, und die Ergänzung des Bioenergiebedarfs durch Importe nachhaltig

erzeugter Biomasse [1, 53].

Ohne eine wirtschaftliche Tragfähigkeit kann durch die Nutzung von Biomasse kein langfristiger Erfolg erzielt werden. Dennoch können hohe Kosten in der Phase der Entwicklung entstehen. Jedoch muss sich die Bioenergie mittel- bis langfristig ebenfalls anderen erneuerbaren Energien gegenüber wirtschaftlich durchsetzen können. Dafür müssen insbesondere die ökonomischsten Umwandlungsoptionen verfolgt werden. Das Gebot der Wirtschaftlichkeit ist mit dem der Effizienz eng vernetzt, da die effizientesten Verfahren häufig gleichzeitig die wirtschaftlichsten bilden. Der ökonomische Umgang mit der Biomasse als Ressource stellt eine Grundvoraussetzung zur Nachhaltigkeit dar, denn die Verfügbarkeit ist begrenzt. Ein zusätzlicher wirtschaftlicher Aspekt bezieht sich auf die Regionalentwicklung durch Bioenergie, die Bereitstellung von Arbeitsplätzen und Wertschöpfung, speziell in bisher eher strukturschwachen ländlichen Räumen. In Verbindung der Bioenergieverwendung in dieser Form mit der wirtschaftlichen Entwicklung wird die Nachhaltigkeit gesteigert, da Bildung und Investitionen in moderne sowie umweltschonende Technologien durch vermehrten Wohlstand gewährleistet werden können [51]. Einzig unter der Vorgabe praxisrelevanter Rahmenbedingungen kann eine umfassende energetische und wirtschaftliche Bewertung zu den Verfahren Verbrennung und Vergasung von Biomasse für eine dezentrale Energieversorgung und ein daraus generalisierter Vergleich der beiden Konversionsverfahren ermöglicht werden [21].

## 1.2 Verfahren zur energetischen Nutzung der Biomasse

Weltweit werden erneuerbare Energien für eine klimafreundliche Zukunft eingesetzt und ihre Einsatzmöglichkeiten weiter erforscht. Auch in Deutschland spielen erneuerbaren Energien (EE), insbesondere die energetische Nutzung von Biomasse, eine große Rolle. Bei der Stromerzeugung liegen die Windkraft, Sonnenenergie und Wasserkraft mit einem Anteil von zusammen 76 % weit vorn und sind somit in diesem Sektor führend. Außerdem begrenzen die limitierten Ressourcen eine Steigerung der Biomassennutzung. Damit die Bundesregierung das Ziel in 2020 erreicht, benötigt sie wie im Jahr 2011, etwa 66,3 Mio. Schüttraummeter bzw. 15,3 Mio. t Holzhackschnitzel für die Erzeugung von Strom und Wärme und dies bedeutet eine Steigerung des Holzaufkommens um 30 %. Im Jahr 2017 wurden insgesamt 417 TWh aus erneuerbaren Energien bereitgestellt, dabei entfielen:

- ca. 52 % auf die Stromproduktion,
- ca. 41 % auf den Wärmesektor,
- ca. 7 % auf biogene Kraftstoffe im Verkehrsbereich [28].

Allein aus Biomasse wurden im Jahr 2017 etwa 50,9 TWh Strom bereitgestellt und die Stromerzeugung aus Biomasse blieb gegenüber dem Jahr 2016 konstant. Somit ist Biomasse mit einem Anteil von ca. 55% einer der wichtigsten erneuerbaren Energieträger in diesem Sektor [28, 115]. Der Primärenergieverbrauch lag 2018 in Deutschland bei rund 12900 PJ, entsprechend  $3,8 \cdot 10^3$  TWh. Der Anteil der erneuerbaren Energien betrug im 2018 ca. 14 % [3, 24].

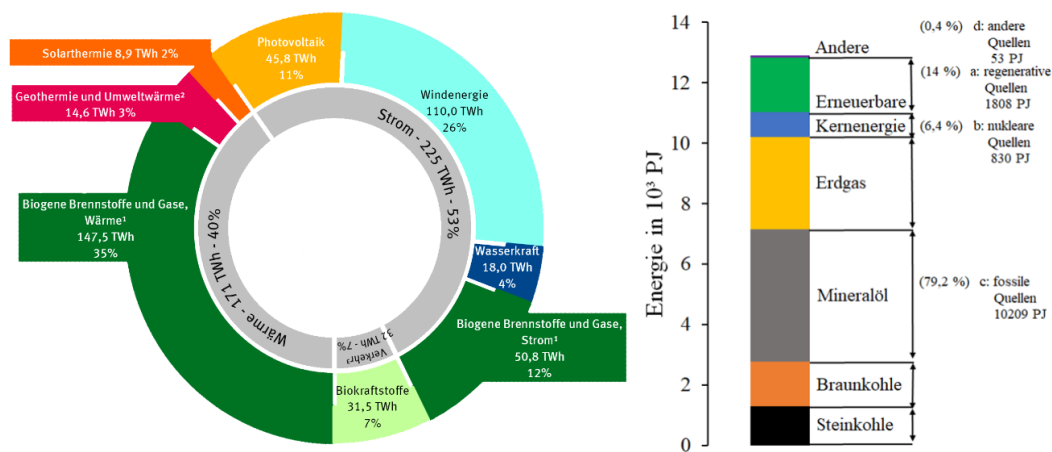


Abbildung 1.2: Energiebereitstellung aus erneubaren Energieträgern im Jahr 2017 [28] und Primärenergieverbrauch in Deutschland 2018 [3, 24]

Führend bei der Stromerzeugung aus Biomasse sind vorwiegend:

- Biogas (29,3 TWh),
- feste Biomasse (10,6 TWh) und
- biogene Anteil des Abfalls (6,0 TWh) [28, 115].

Zudem ist Biomasse mit 87 % bzw. 88 % am Endenergieverbrauch aus erneuerbaren Energien beim Wärme- und Verkehrssektor beteiligt. Einen bedeutenden Anteil an der Wärmebereitstellung aus erneuerbaren Energien hatte im Jahr 2017 die feste Biomasse (vornehmlich Holz) mit 115,7 TWh, gefolgt von Biogas mit 13,0 TWh. Im Verkehrssektor stieg im Jahr 2017 der Absatz von Biokraftstoffen, gegenüber dem Vorjahr nur



gering, etwa 1 % auf nunmehr 30,2 TWh. Hiervon entfallen 21,2 TWh auf Biodiesel (+1,8 % gegenüber dem Vorjahr), gefolgt von Bioethanol mit 8,5 TWh (-1,5 % gegenüber dem Vorjahr) und Biomethan mit 0,4 TWh [28, 115].

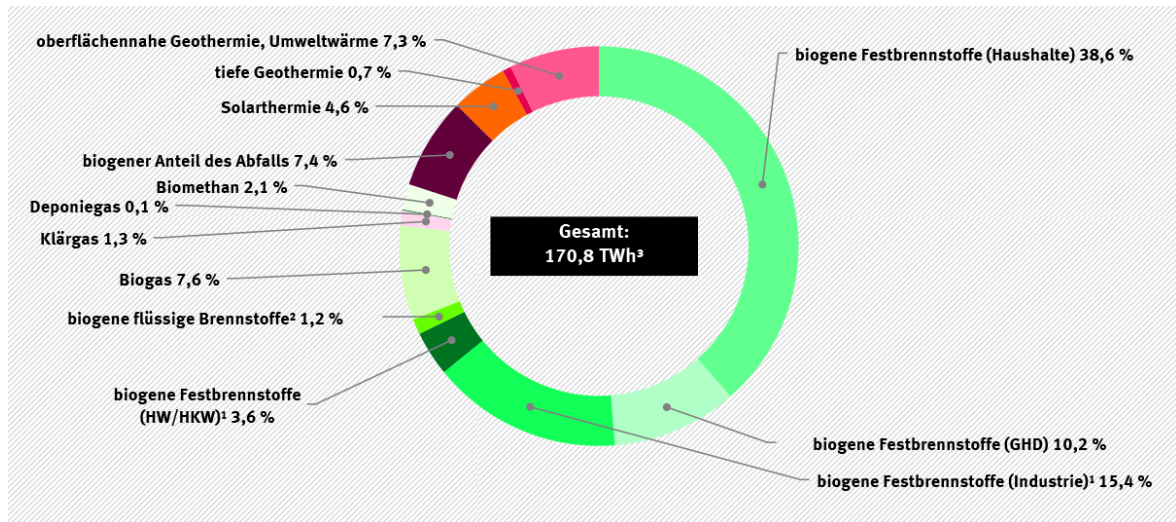


Abbildung 1.3: Wärmeverbrauch aus erneuerbaren Energien im Jahr 2017 [28]

Aktuelle und qualitätsgesicherte Daten zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland sind ein wichtiger Baustein zur Bewertung der Energiewende. Eine deutliche Steigerung der Nutzung von Biomasse ist durch die nur begrenzt verfügbaren Ressourcen stark eingeschränkt [21].

Thermische Nutzungsverfahren wie die Pyrolyse, die Vergasung und die Verbrennung können zur Erzeugung von Strom und Wärme aus biogenen Festbrennstoffen eingesetzt werden. Der grundlegende Aufbau thermischer Konversionsverfahren zur Verarbeitung von Biomassen wird in Abbildung 1.4 aufgezeigt. Die Anwendung der Verfahren erfolgt hier unabhängig vom Einsatz der festen biogenen Brennstoffe [21].

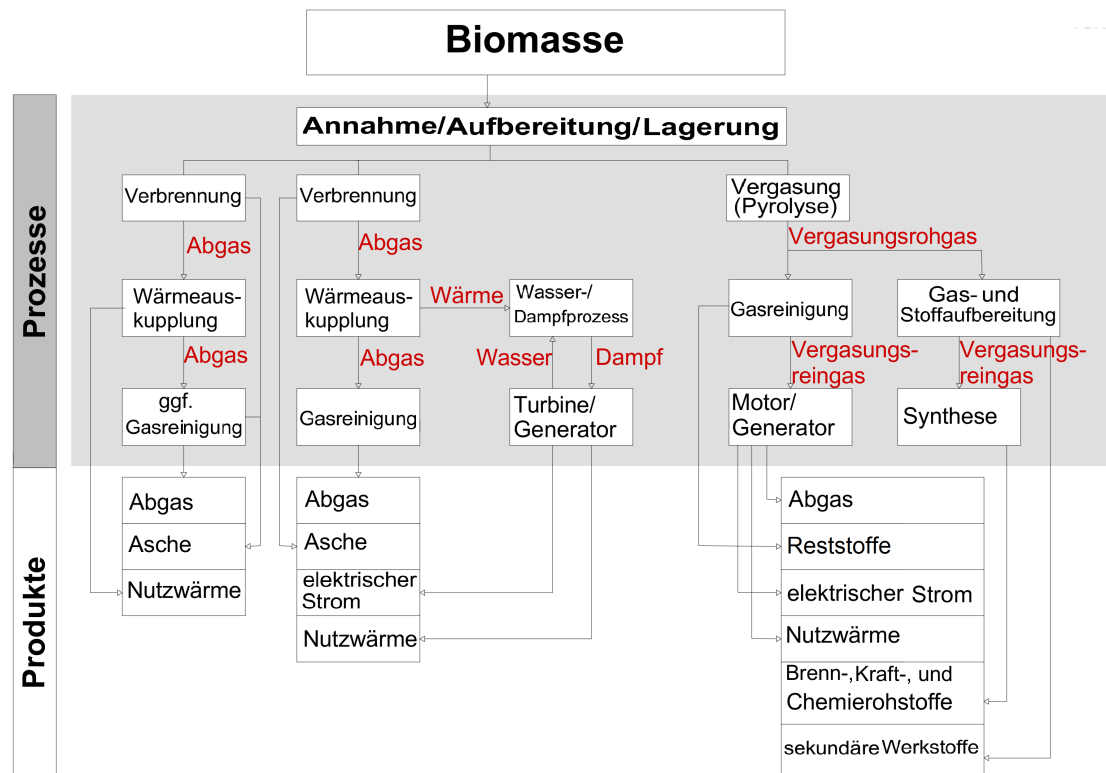


Abbildung 1.4: Thermische Konversionsverfahrens zur Biomassenutzung [21]

Die thermische Nutzung von Biomasse basiert auf Verbrennungs- sowie thermischen und mechanischen Umwandlungsprozessen. Vor dem Einsatz der Biomasse in die thermischen Konversionsverfahren müssen bestimmte Arbeitsschritte des angewendeten thermischen Verfahrens und Apparates erfolgen. Des Weiteren müssen die Eigenschaften und die Herkunft der eingesetzten Biomasse berücksichtigt werden. Zudem wirkt ein hoher Wassergehalt der Brennstoffe sich negativ auf die Effizienz der thermischen Verfahren aus. Ein gewisser Wassergehalt ist Voraussetzung bei den Reaktionsabläufen in der Vergasung, um z. B. im Produktgas entsprechende Konzentrationen an Wasserstoff und Methan zu erzielen. Die optimalen Inputwassergehalte der Biomasse bei der Vergasung liegen zwischen 10 % und 15 %. In Verbrennungsprozessen sollte die eingesetzte Biomasse möglichst trocken sein. Deshalb werden mechanische Verfahren, die Entwässerung und thermische Verfahren, für die Trocknung der Biomasse eingesetzt. Die kombinierte Anwendung beider Prozesse ist vom Ausgangswassergehalt der Biomasse abhängig [143]. Für die Trocknung ist es aus Effizienzgründen wesentlich, ein

optimales Wärmemanagement im Zusammenspiel mit den thermischen Konversionsverfahren auszuarbeiten und umzusetzen [21].

Des Weiteren sind für die Brennstoffaufbereitung weitere Verfahren möglich bzw. notwendig. Eines dieser Verfahren ist das Bioliquid-Verfahren [77]. Hier wird die Biomasse als konfektionierter Festbrennstoff aufbereitet und gleichzeitig ein hochenergetisches Flüssigsubstrat als Eingangsstrom für eine Biogasanlage erzeugt. Darüber hinaus muss bei der Biomasse entsprechend des bevorzugten Verfahrens und Apparats eine Zerkleinerung oder einer Kompaktierung durchgeführt werden [21]. Das Forschungszentrum Karlsruhe hat hierzu ein zweistufiges Bioliquid-Verfahren erarbeitet. Den Ergebnissen dieses Verfahrens zufolge liefert die Biomasse einen niedrigeren Aschenerweichungspunkt und wird der wirtschaftlichen Verwertung in Großanlagen gerecht [30, 64, 82, 87]. Dafür wird die Biomasse in dezentralen Pyrolyseanlagen über eine Schnellpyrolyse in Pyrolyseöl und -koks sowie in eine Restmenge in Pyrolysegas umgesetzt. Die hergestellte Suspension aus dem Pyrolyseöl und -koks ist somit pump- und lagerfähig. Zudem soll der Transport zu einer zentralen Vergasungsanlage mit Lkw-Tankfahrzeugen bzw. Kesselwagen der Bahn auch bei längeren Strecken ökonomisch vertretbar sein [30, 64, 82, 87].

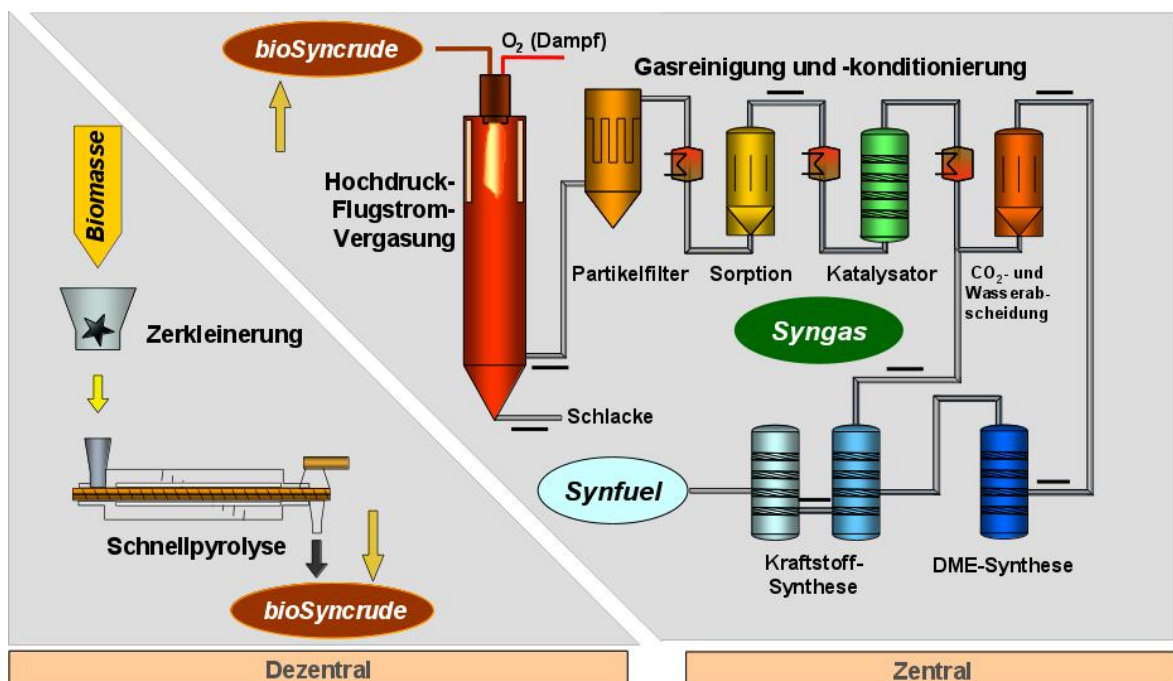


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung von Bioliq-Anlage [30, 64, 82, 87]

Dennoch wird die Verbrennungstechnik gegenüber der thermochemischen Umwandlung von Biomasse mittels Vergasungsprozessen bevorzugt. Die Ursachen dafür sind technische Probleme beim Betriebsablauf und der Ausstattung der (Verbrennungs-) Anlagen. Die Biomasse wird abhängig von ihrer Art und Herkunft durch physikalisch-chemische, bio- oder thermochemische Umwandlungsprozesse in flüssige, gasförmige und feste Energieträger überführt. Zudem stellt die Verbrennung und thermisch-mechanische Umwandlung die erzielte Nutzenergie in Form von Kraft, Licht und Wärme bereit. Hierbei ist es wichtig, möglichst schnell und auf direktem Wege zur erzielten Nutzenergieform zu gelangen [21].

Beim Vergasungsprozess stehen verschiedene Untersuchungen wie

- Reduzierung der Teerentstehung,
- die Abscheidung von Partikeln,
- die Verstromung und die Aufbereitung des Produktgases zu einem Erdgasersatzprodukt (SNG) oder
- einem flüssigen Energieträger (Fischer- Tropsch-Synthese)

im Vordergrund.

Das Clausthaler Umwelttechnik Forschungszentrum (CUTEC) entwickelte deshalb

- die zirkulierende Wirbelschichtanlage 'Artfuel' zur Vergasung von Biomassen,
- die ABSART-Anlage zur Feinreinigung des Synthesegases auf Synthesequalität,
- die Fischer-Tropsch-Versuchsanlage und
- die Pilotanlage zur Untersuchung und Optimierung verfahrenstechnischer Betriebsparameter.

Bei der Fischer-Tropsch-Anlage vom CUTEC ist es möglich definierte Temperaturprofile, umfangreiche Mess- und Analysentechnik und energetische Bilanzierung einzustellen. Dadurch dient sie zur Herstellung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas. Darüber hinaus ist sie geeignet, Wasserstoff z.B. aus der Wasserelektrolyse mit regenerativen Wind- oder PV-Strom (Photovoltaik) mit CO<sub>2</sub> in erneuerbare Brenn-, Kraft- und Chemiegrundstoffe zu überführen (Power-to-Liquid, Power-to-Chemicals). Die Anlage kann sowohl separat aus Gasbündeln versorgt werden

als auch gekoppelt mit dem Biomassevergaser und der Synthesegasreinigungsanlage arbeiten [92].

Aktuell spielt das Feuerungskonzept für Biomassen in Forschungsarbeiten eine wichtige Rolle. Die durchgeführten Forschungen verfolgen vielseitige Ziele. Unter anderem beziehen sie sich auf die Entstehung und Minimierung von Emissionen sowie Entstehung von Partikeln und deren Vermeidung. Auch sind die Vermeidung von Korrosion bei Feuerungen und an Dampferzeugern und die Nutzungsmöglichkeiten der Rostasche weitere Themen der Forschungsarbeiten. Für die Erzeugung von Wärme und Strom durch feste Biomasse werden Verbrennung, eine Vielzahl von Technologien und entsprechende Apparate eingesetzt. Der jeweilige Einsatz der entsprechenden Apparate bzw. Feuerungssysteme hängt hauptsächlich von den Brennstoffeigenschaften und der Leistungsgröße ab. Abbildung 1.6 zeigt Verbrennungssysteme verschiedener Biomassen als Funktion der Form der Biomasse sowie der Leistungsgröße auf [21, 121].

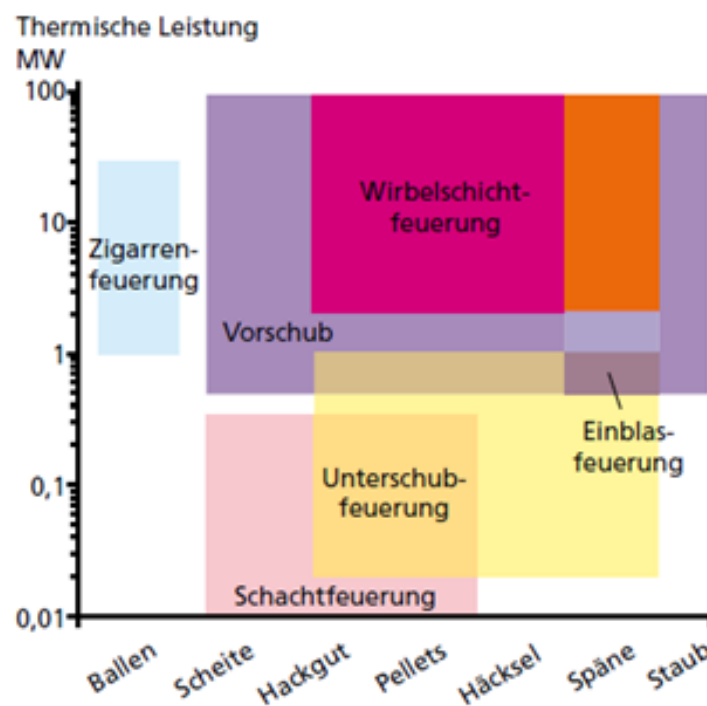


Abbildung 1.6: Feuerungssysteme in Abhängigkeit von Anlagengröße und Form der Biomasse [121]

In der Regel werden Schacht- und Unterschubfeuerungen, Rostfeuerungen sowie Wirbelschichtfeuerungen zur dezentralen Energieversorgung über ein thermisches Konver-

sionsverfahren eingesetzt, dabei werden biogene Festbrennstoffe verbrannt. Staubfeuerungen sind insbesondere bei einem Brennstoff, der bereits zerkleinert wurde, sinnvoll. In Bezug auf den Brennstoff Kohle bilden Staubfeuerungen in Großanlagen die dominierende Feuerungstechnik, weil sie sich durch eine hohe Leistungsdichte, eine optimale Regelbarkeit und einen vollkommenen Ausbrand auszeichnen. Der pulverisierte Brennstoff, der typischerweise eine Partikelgröße kleiner als  $200\ \mu\text{m}$  enthält, wird durch vorgewärmte Luft oder rückgeführtes Rauchgas zum Brenner und in den Ofen transportiert [56]. Nach der Erwärmung der Partikel setzen diese brennbare Gase frei und reagieren mit Sauerstoff zu Rauchgas. Gemeinsam mit den weiteren Aschepartikeln wird das Rauchgas durch die Brennkammer befördert. Innerhalb des Verbrennungssystems fungieren Kesselwände und -rohre als Flächen zum Wärmeaustausch, auf denen die Übertragung der Wärme vom Rauchgas in den Wasser-Dampf-Kreislauf erfolgt. Bezüglich der Auslegung des Ofens und seiner Höhe stellt die Asche-Erweichungs- und Ascheschmelztemperatur einen kritischen Parameter dar. Im Hinblick auf das Ofenaustrittsgas sollte die Temperatur unterhalb der Ascheerweichungstemperatur liegen. Diese Bedingung kann jedoch nicht immer erfüllt werden. Einige Studien berichten von bis zu 50 % der Schmelze im Aschesystem bei der Ascheerweichungstemperatur [21]. Diesbezüglich kann eine übermäßige Ablagerung entstehen, obwohl die Temperatur des Ofenaustrittsgases geringer als Ascheerweichungstemperatur ist. In Bezug auf die Kesselauslegung besteht die größte Herausforderung im Erreichen eines hohen Ausbrandniveaus bei zeitgleicher Unterschreitung der Entaschungstemperatur, weil die Flexibilität von Kraftstoff und Last heutzutage immer bedeutsamer wird. Häufig setzt sich die Ascheabscheidung innerhalb der Verbrennungssysteme als Verschlackung oder Verschmutzung fest [56, 62, 130]. Staubfeuerungen werden aufgrund der hauptsächlichen Arbeit an schnell laufenden Maschinen vermehrt in Holzverarbeitungsbetrieben eingesetzt. Eine Staubfeuerung mit Nachverbrennungsrost kann bei Brennstoffen, die einen bestimmten Grobanteil aufweisen, ebenfalls sinnvoll sein. Diese Staubfeuerungen lassen sich durch hohe Leistungsdichten, umfassende Feuerungswirkungsgrade sowie eine optimale Regelbarkeit charakterisieren. Effektive feuerungstechnische Maßnahmen zur Verminderung von Stickstoffoxiden ( $\text{NO}_x$ ) können aufgrund der exakten Abstimmung von Brennstoff und Verbrennungsluft ermöglicht werden [21, 121].

## 1.3 Ziel der Arbeit

Hinsichtlich der Verbrennung von biogenen Festbrennstoffen zum Erzielen einer effizienten Nutzung müssen gewisse Faktoren berücksichtigt werden. Aufgrund einiger zusätzlicher, bereits bewährter Optionen entstehen teilweise geringere Emissionen, dafür jedoch deutlich mehr Ascheprobleme. Diesbezüglich kann zwischen Verschlackung und Verschmutzung differenziert werden. Eine Verschlackung erfolgt in der Regel in heißeren Kesselteilen, eine Verschmutzung dagegen nach dem Abkühlen der Abgase und Aschepartikel in kälteren Bereichen. Aufgrund der verschiedenen Ablagerungsmechanismen kann die Ansatzbildung durch Flugasche entstehen. Diese bildet abhängig von den Parametern einer Feuerungsanlage entweder einen lockeren und pulverförmigen Aufbau oder eine geschmolzene und anschließend erstarrte Schlackeschicht. Die Temperatur im Kraftwerkskessel bedingt sowohl die Struktur als auch die Zusammensetzung der Ablagerung. Chemische Reaktionen und die Zusammensetzung der Biomassen als Ablagerungsparameter für Flugaschen nehmen zudem eine große Rolle ein.

Aufgrund der Rückstände, die bei jeder Verbrennung von Festbrennstoffen verbleiben, entstehen Abnutzungserscheinungen in der Verbrennungsanlage. Die Alkalien der Brennstoffe beeinflussen die Prozesse im Reaktor auf verschiedene Weisen. Basiswissen über die Freisetzung und Umwandlung von Alkalien aus dem Brennstoff sind demzufolge von maßgeblicher Bedeutung für die Auslegung des Systems. Die Betriebsbedingungen und das Verbrennungssystem wirken sich neben der Brennstoffzusammensetzung ebenso auf das Verhalten der Alkalien aus. Zur Reduzierung und Einschätzung des Risikos für die Anlagen ist die Analyse des Brennstoffverhaltens essentiell, um anschließend Prognosen ermöglichen zu können.

Die Untersuchung von Proben der Ablagerungen von Biomassen, Kohlen, Kohlemischungen, Biomasse-Kohle-Mischungen sowie Ersatzbrennstoffen unter festgelegten Voraussetzungen ist für die Bestimmung des Verschlackungsverhaltens und die Neigung zur Bildung von Ablagerungen in technischen Feuerungen sehr wichtig. Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Erforschung und die praktische Ermittlung der Ablagerungseigenschaften von Biomassen in Staubfeuerungen in einer großen Temperaturspanne zwischen 115 °C und 1200 °C. Die für diese Arbeit ausgewählten Biomassen sind Holzhackschnitzel, Holzstaub, Pappel, Gärreste, Getreidereststoffe, Switchgras und Palmkernschalen. Zur Bestimmung der Verschlackungsneigung bzw. Ablagerungseigenschaften der eingesetzten Biomassen in Staubfeuerungen wurde die Verbrennung der Biomassen

in verschiedenen Temperaturbereichen am IEVB-Verschlackungsreaktor überprüft und zudem Ablagerungsversuche durchgeführt [6, 108].



## 2 Stand des Wissens

Zur Beurteilung der Zusammensetzung der biogenen Festbrennstoffe in Vergasungs- und Verbrennungsanlagen ist die Spezifizierung der Inputstoffe bezüglich ihrer mechanischen, chemischen, kalorischen und reaktionskinetischen Charakteristiken wesentlich. Für eine sichere Bewertung ist die Berücksichtigung der kennzeichnenden Merkmale der biogenen Festbrennstoffe unter Einbezug der Komplexität zwischen Prozess, Einsatzgebiet und Apparat für die jeweiligen Inputströme maßgeblich. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Brennstoffe werden in Abbildung 2.1 in einer Systematik dargestellt [21, 51].



Abbildung 2.1: Systematik der Brennstoffeigenschaften [21]

In diesem Kapitel werden die Zusammensetzung und Eigenschaften der Biomasse (Kapitel 2.1) sowie die Vorbehandlung der Biomasse (Kapitel 2.2), die Grundlagen der Verbrennung (Kapitel 2.3) und die Verschmutzungsproblematik in industriellen Feuerungen der Biomassen (Kapitel 2.4) beschrieben.

## 2.1 Zusammensetzung und Eigenschaften der Biomasse

Biomasse als Material weist eine Zusammensetzung von ungefähr 20 % festem Kohlenstoff und 80 % flüchtigen Bestandteilen auf, verglichen dazu enthält Steinkohle 70 – 80 % festen Kohlenstoff und 20 – 30 % flüchtige Bestandteile [129]. Aufgrund der o.g. Zusammensetzung eignet sich auch Biomasse als Brennstoff [113]. Zudem sind die Anfahrtswege für Biomasse kurz, da es aus dem lokalen oder regionalen Umfeld geliefert werden kann, z.B. Rückstände oder Abfallströme aus der Landwirtschaft (z. B. Weizenspreu, Maishülsen etc.), der Holz- und Forstverarbeitung (z. B. Sägemehl, Hackschnitzel etc.), der Zucker-, Zellstoff- und Papierindustrie sowie Schalenabfälle (beispielsweise Mandeln, Nüsse, Oliven, Palmgrube, Kakao). Spezielle Energiepflanzen können einzig zur Nutzung als Biomassebrennstoffe angebaut werden, wie beispielsweise kurzrotierende Holzpflanzen, wie Hartholzbäume und auch krautige Pflanzen, wie Switchgras, sowie landwirtschaftliche Nutzpflanzen [71, 112, 113, 129]. Zurzeit werden Öl-, Zucker- und Stärkepflanzen häufig zur Produktion flüssiger Kraftstoffe eingesetzt, aktuell kann deren Nutzung in Kraftwerken wirtschaftlich nicht gerechtfertigt werden [31, 71, 113].

Grundsätzlich weist Biomasse eine hohe Feuchtigkeit sowie einen geringen Heizwert auf [102]. Ihr Heizwert beträgt im Vergleich zur Kohle nur etwas mehr als die Hälfte, ihre Partikeldichte liegt im Vergleich zur Kohle ebenfalls nur bei etwa der Hälfte und ihre Massendichte belaufte sich verglichen mit der von Kohle auf nur ungefähr ein Fünftel. Demzufolge muss zur Kompensation des Energieäquivalents der Kohle, die ersetzt wird, ein größerer Teil an Biomasse verbrannt werden [7, 10, 15, 31, 71, 102, 129]. Zu flüssigen, festen und gasförmigen Brennstoffen lässt sich Biomasse ebenfalls verarbeiten, um häufig sperrige, schwer handhabbare und relativ energiearme Materialien mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften von konventionellen Brennstoffen aufeinander abzustimmen, durch die eine wirtschaftliche Speicherung sowie Übertragbarkeit durch Pumpsysteme realisiert werden kann [31, 71, 113].

Chemische Eigenschaften wie Chlor (Cl), Schwefel (S), Stickstoff (N), Natrium (Na), Calcium (Ca), Kalium (K) und Silicium (Si) variieren stark hinsichtlich der unterschiedlichen Arten von Biomassekraftstoffen [31, 71, 112, 113]. Tendenziell weisen Holz und holzige Materialien allgemein einen schwachen Cl-, N- und Aschegehalt auf, dagegen enthalten landwirtschaftliche Materialien, wie beispielsweise Stroh, verhältnismäßig hohe Mengen an Alkalimetallen (überwiegend K) und Cl [71, 79, 127]. Zudem können Bio-

massebrennstoffe einen verschiedenen Aschegehalt enthalten (also die anorganische und nicht-brennbare mineralische, nach vollständiger Verbrennung verbleibende Fraktion von Biomassebrennstoffen), wobei die landwirtschaftlichen verglichen mit den holzartigen Materialien über einen umfangreicheren Aschegehalt verfügen [31, 71, 102]. Allgemein weisen die Biomassekraftstoffe jedoch einen geringeren Ascheanteil und einen relativ niedrigen oder nahezu vernachlässigbaren N- und S-Gehalt im Vergleich zur Kohle auf. Dadurch sinken die kraftstoffbedingten  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Emissionen, die die Verantwortung für die Versauerung bzw. Ozonbelastung tragen [50, 71, 112, 129]. Die Erstellung einer repräsentativen Biomasseklassifizierung stellt aufgrund der hohen Eigenschaftsschwankungen der unterschiedlichen Arten von Biomasse eine Herausforderung dar [71].

## 2.2 Vorbehandlung der Biomasse

Zunächst lassen sich bezüglich der Behandlung der biogenen Ausgangsstoffe prinzipiell drei divergente Konversionspfade unterscheiden: physikalisch-chemische Verfahren (Extraktion, Pressung), biochemische Verfahren (Vergärung) sowie die thermochemischen Umwandlungsverfahren (Verbrennung, Ver- und Entgasung). Biogene Festbrennstoffe werden bei der direkten Verbrennung für die getrennte Herstellung von Wärme oder Strom bzw. in Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) verfeuert. Während des Verbrennungsprozesses wird beim Einsatz in KWK einerseits elektrische Energie erzeugt und andererseits die entstehende Wärme zu Heizzwecken (in Form von Nah- bzw. Fernwärme) verwertungsfähig umgewandelt [8].

Hinsichtlich der Wahl des Feuerungssystems ist der Umfang der Anlage ein bedeutsames Kriterium. Diesbezüglich lässt sich zwischen Kleinstanlagen bis 15 kW thermischer Leistung, mittleren Anlagen bis 1 MW Leistung und Großanlagen unterscheiden. Die Form, in der die feste Biomasse für die Verbrennung verwendet wird, beispielsweise Hackschnitzel, Späne, Pellets etc., stellt ebenfalls einen gewichtigen Faktor dar [77].

Grundsätzlich muss die Biomasse zur Anpassung an die jeweiligen Konversionsverfahren mechanisch aufbereitet werden, bevor sie entweder auf direktem Weg in Energie oder aber auf einer Zwischenstufe in einen sekundären Energieträger umgewandelt wird. Anhand einer Vielzahl von Techniken, deren Anwendung von der Art der Biomasse abhängt, kann dann das Konversionsverfahren durchgeführt werden. Es gibt

folgende unterschiedliche Verfahrensweisen: Zerkleinerung, Sieben/Sortieren sowie das Pressen der Ausgangsstoffe. Vorrangig betrifft das Zerkleinern holzartige Biomasse und Halmgut, die eine besondere chemisch-physikalische Materialstruktur hinsichtlich der weiteren Verarbeitungsschritte benötigen. Diese wird durch die jeweilige Beschickungs- und Verwertungstechnik festgelegt, wobei zerkleinertes Stück- oder Schüttgut erforderlich ist. Im Hinblick auf das Schüttgut ist das Aussortieren zu großer bzw. langer Teile, zu kleiner Partikeln sowie Fremdstoffe in einigen Fällen notwendig. Dadurch werden Materialstau oder übermäßige Belastungen der Maschinen verhindert. Zur Gewährleistung der maximalen Homogenität der eingesetzten biogenen Festbrennstoffe kann dessen Verdichtung durch das Pressen erforderlich sein. Diesbezüglich sind insbesondere das Brikettieren und Pelletieren beispielsweise zur Minimierung des Wassergehalts, zur Verbesserung der Transporteigenschaft sowie Lagerstabilität oder zur Optimierung der chemisch-stofflichen Brennstoffeigenschaft durch Zugabe von Zuschlagstoffen relevant. Die Produktionskosten steigen allerdings zeitgleich mit jedem Aufbereitungsvorgang für die verwendeten Stoffe [8, 77].

### 2.3 Grundlagen der Verbrennung

Im Allgemeinen kann die Verbrennung als Oxidation beschrieben werden, durch die eine Umstrukturierung der chemischen Verbindungen von oxidierendem Verbrennungsgas und Brennstoff entsteht [114, 119]. Die Umsetzung von Mineralstoffsubstanz und organischer Substanz des Brennstoffes ist während der Verbrennung eng vernetzt. Grundsätzlich werden die Temperatur des Partikels sowie die örtliche Zusammensetzung der Gasphase durch die Reaktion des organischen Materials des Brennstoffes mit dem Oxidationsmittel festgelegt. Die Verbrennung eines einzelnen Partikels kann in vier miteinander verbundene Prozesse, die ebenfalls parallel verlaufen können, gegliedert werden [94, 119, 143].

Grundsätzlich lässt sich der Prozess im Reaktor grob in die Bereiche ‚Aufheizung und Trocknung‘, ‚Pyrolytische Zersetzung‘, ‚Oxidation‘ und ‚Reduktion‘ zerlegen (Abbildung 2.2) [66, 77]. Nachfolgend werden diese Schritte kurz aufgezeigt.

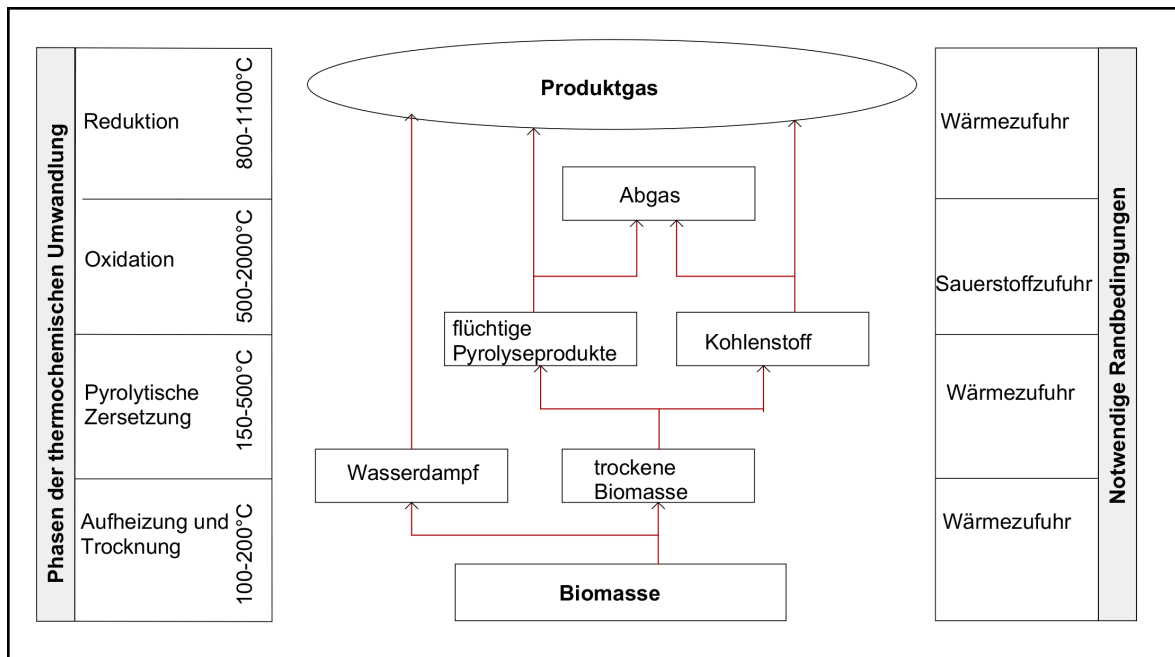


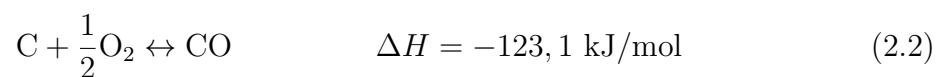
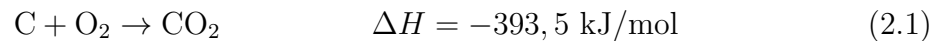
Abbildung 2.2: Phasen der thermochemischen Umwandlung [66, 77]

Der Begriff ‚Aufheizung‘ beinhaltet den ersten Teilschritt der thermochemischen Umwandlung, bei der der biogene Festbrennstoff erhitzt wird. Das Wasser, das in der Biomasse enthalten ist, verdampft. Demzufolge wird die hygroskopische Wasserbindung bei Temperaturen zwischen 98 °C und 106 °C gelöst, woraufhin die Trocknung beginnt. Dieser Verdampfungsprozess verläuft endotherm und benötigt entsprechend Wärme und somit Energie. Der Temperaturanstieg wird aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie des Wassers im festen Biobrennstoff bis zur vollständigen Trocknung in Abhängigkeit des Wassergehalts im Brennstoff stark verlangsamt [66, 78].

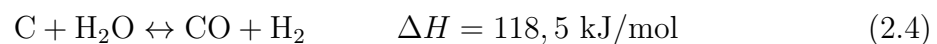
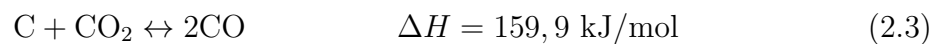
Die Erwärmung der Biomassepartikel erfolgt im Anschluss an das Einströmen in den Feuerraum durch Wärmestrahlung sowie durch konvektiven Wärmetransport [94, 103, 143]. Bei Temperaturen zwischen 150 und 500 °C wird aufbauend auf der Aufheizung und Trocknung der Biomasse eine thermisch induzierte pyrolytische Zersetzung (primäre Pyrolyse) der Makromoleküle Lignin, Zellulose und Hemizellulose durchgeführt, aus denen sich die Biomasse zusammensetzt. Dadurch entstehen  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $NH_3$ , vielfältige gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen, Pyrolyse-Öle und auch Pyrolysekoks [94, 103, 143]. Aus den Makromolekülen der Biomasse entwickeln sich demzufolge kleinere Molekülbruchstücke, die das Brennstoffpartikel in Gas- und Dampfform verlassen müssen. Dieser Vorgang wird dadurch begründet, dass sie

verglichen mit den Ursprungsmolekülen, u.a. durch den Aggregatswechsel, ein größeres Volumen einnehmen und kein ausreichender Platz im Biomassepartikel zur Verfügung steht. Für diesen Zersetzungs Vorgang wird Wärmeenergie benötigt, dementsprechend verläuft er endotherm. Dieser Prozess setzt bei Temperaturen von 150 – 220 °C ein. Beim weitestgehenden Abschluss der pyrolytischen Zersetzung bei Temperaturen von ca. 500 °C verbleibt ein fester, überwiegend aus Kohlenstoff (C), Stickstoff und Schwefel und Asche bestehender Rückstand (Pyrolysekoks). Das Aufheizen und Entgasen des Partikels hängt sowohl mit dem sogenannten Schwellen und Blähen als auch mit der Poren- und Rissbildung zusammen. Infolgedessen fragmentiert ein Partikelteil [78, 94, 101, 120].

Aufgrund der entstandenen gasförmigen, flüssigen und festen Produkte entsteht bezüglich der Oxidation durch weitere Wärmeeinwirkung eine Reaktion mit Sauerstoff. Die Verbrennung der flüchtigen Stoffe in der Umgebung des Partikels und in den Poren setzt mit dem Erreichen der Zündtemperatur ein. Gegen Ende dieses Prozesses wurden bereits 80 % der anfänglichen Partikelmasse umgesetzt [94]. Eine Temperaturerhöhung auf über 500 °C wird dadurch bewirkt. Ein Teil der höheren Kohlenwasserstoffverbindungen sowie des Koks werden währenddessen in kleinere gasförmige Moleküle (CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>) geteilt. Teilweise entsteht somit die Kohlenstoffverbrennung. Die nachfolgenden heterogenen Reaktionen von Kohlenstoff lassen sich den Gleichungen (2.1) und (2.2) darstellen [56, 78, 112]:



Der Großteil der brennbaren Bestandteile des Produktgases wird bei der Reduktion gebildet. Dabei werden die Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasser (H<sub>2</sub>O), die sich bei der Oxidation bilden, zu Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) mit festem Kohlenstoff reduziert. Die Boudouard-Reaktion (Gleichung (2.3)) sowie die heterogene Wassergas-Reaktion (Gleichung (2.4)) verläuft vorwiegend in dieser Weise [56, 78, 112]:



## 2.4 Verschmutzungsproblematik in industriellen Feuerungen der Biomassen

Im Gegensatz zu gasförmigen Brennstoffen entstehen bei der Verfeuerung fester und flüssiger Brennstoffe generell mineralische Rückstände. Die Stoffe, die keine Brennbarkeit aufweisen, verbleiben während der Verbrennung als anorganischer Rückstand und formen anschließend die Asche. Der Aschegehalt eines Brennstoffs lässt sich als der prozentuale Massenanteil der Trockensubstanz im Brennstoff definieren, der unter festgelegten Bedingungen nach der vollständigen Verbrennung weiterhin besteht [45]. Der Aschegehalt als bedeutsames brennstofftechnisches Merkmal weist einen hohen Einfluss auf die Verschmutzung und Verschlackung auf. Dieser wirkt sich ebenfalls auf die Schadstoffemissionen aus und beeinflusst demzufolge das Betriebsverhalten der Feuerungsanlage. Verschiedene Beladungen des Rauchgases mit Flugasche ergeben sich aus dem jeweiligen Feuerungstyp und der Art der Brennstoffaufgabe. Beispielsweise wird bei einer Rostfeuerung ein Hauptanteil dieser Rückstände bereits als Rostasche im Feuerraum über den Rostabwurf abgeschieden. Zur Fluidisierung wird aufgrund der feinen Ausmahlung des Brennstoffs bei Staubfeuerungen und durch die hohen Strömungsgeschwindigkeiten bei Wirbelschichten ein wesentlicher Teil der Asche als Flugasche mitgezogen und in der Rauchgasreinigung weitestgehend aus dem Rauchgas entfernt [76].

Bei der Verbrennung fester Brennstoffe werden mineralische Bestandteile im Temperaturkonzentrationsfeld der Feuerung umgewandelt zu Schlacke und Asche. Dieser Umwandlungsprozess kann zu Verschlackungen und Verschmutzungen der Feuerraumwände und der nachfolgenden Heizflächen führen. Schmelzflüssige sowie teigige Beläge an Feuerraumwänden und Berührungsheizflächen werden als Verschlackung definiert, die zum Einen durch das Auftreffen geschmolzener Rauchgaskomponenten entsteht und zum Anderen sich aufgrund verschieden zusammengesetzter Aschen entwickelt, die sich auf Rohrwänden in fester Form ablagern. Dagegen lassen sich Verschmutzungen durch Belagbildungen aufgrund der Ablagerung fester, feinkörniger Rauchgasbestandteile und durch die Sublimation gasförmiger Rauchgaskomponenten charakterisieren [9].

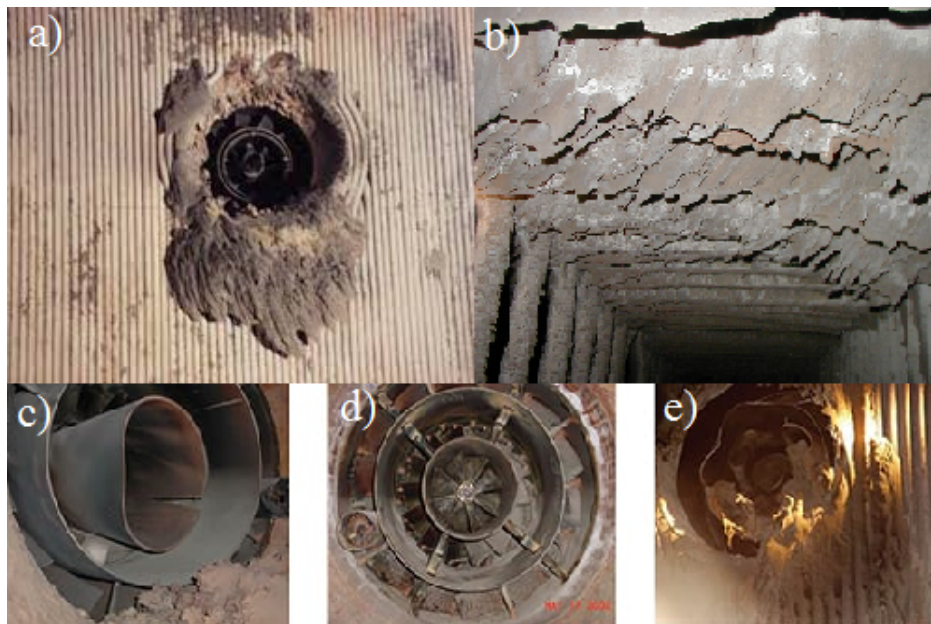


Abbildung 2.3: Fotografien typischer Ascheablagerungen der Festbrennstoffen (a) und e) Brennerauge (b) Strahlungsüberhitzer (c) Kesselübergangspfad, (d) Abgasgebläse [20, 124]

Durch Verschmutzungen und Verschlackungen kann verstärkt Korrosion auftreten, in der vorliegenden Arbeit stellt sie jedoch keinen Schwerpunkt dar. Durch Korrosion entsteht eine messbare Veränderung durch Oxidation des Werkstoffs (Korrosionserscheinung) und zudem kann sie die Funktion eines metallischen Bauteils oder eines gesamten Systems durch Festigkeits- und Gefügebeeinträchtigungen stören (Korrosionsschaden). Ursächlich für die Korrosion ist die Instabilität der als Werkstoffe verwendeten Metalle gegenüber Wasser, Sauerstoff sowie Elektrolyten [114]. Durch gasförmige, schmelzflüssige oder feste Bestandteile der Rauchgase wird die Hochtemperaturkorrosion sowohl im Feuerraum als auch im Überhitzerbereich ausgelöst. Nachfolgende Korrosionsmechanismen als genormte Begriffe können unterschieden werden: die Verzunderung (Korrosion von Metallen in Gasen bei hohen Temperaturen; Verzunderungen mit abnormal hoher Korrosionsgeschwindigkeit, die sich häufig durch entstandene flüssige Korrosionsprodukte entwickeln, werden auch als katastrophale Verzunderung bezeichnet), die innere Korrosion (in der Werkstoff-Matrix bilden sich Korrosionsprodukte gewisser Legierungsbestandteile im Anschluss an das Eindiffundieren korrosiver Bestandteile des Mediums in den Werkstoff, wie beispielsweise die innere Oxidation, innere Nitrierung, innere Schwefelung sowie innere Carbidbildung), die Säurekondensatkorrosion (auch als Taupunktkorrosion bezeichnet) als Effekt der Säurebildung, die durch die Konden-



sation bei Taupunktunterschreitung von beispielsweise Verbrennungsgasen entsteht, die Kondenswasserkorrosion (Schwitzwasserkorrosion) durch niedergeschlagenes Wasser auf Metalloberflächen nach Taupunktunterschreitung und zuletzt die Stillstandskorrosion bei deaktivierter Anlage. Häufig erfolgt die Hochtemperaturkorrosion nach einer örtlich eingeschränkten Schädigung der schützenden Oxidschichten. Korrosionserscheinungen bzw. Korrosionsschäden entstehen jedoch auch durch die direkte Reaktion mit der Metalloberfläche. Die Entstehungsgeschwindigkeit hängt von der Rauchgaszusammensetzung und der Rohrwandtemperatur sowie der Aschezusammensetzung ab [29].

### 2.4.1 Grundlagen der Ansatzbildung

Aufgrund der Ascheeigenschaften können während der Verbrennungen ebenfalls Probleme im Brennraum entstehen. Dies kann durch das Überschreiten der charakteristischen Ascheschmelztemperatur begründet sein, wodurch Funktionsstörungen im Betrieb, beispielsweise aufgrund von Pelletheizungen, entstehen können [2, 126]. Durch das Ascheschmelzverhalten, insbesondere bei der Verbrennung von halmgutartigen Pellets, Getreide und Getreideresten treten bei vielen Feuerungsanlagen aufgrund von Versinterungserscheinungen bzw. Erweichungen der Asche auch Betriebsstörungen auf. Dieser Effekt entsteht durch die geringe Erweichungstemperatur der Aschen [78, 126]. Im Bereich der Glutzone verkleben dabei einzelne Aschepartikel zu einem stetig zunehmenden Aschekonglomerat. Dadurch wächst einerseits der Brennraum mit Aschekonglomeraten zu, andererseits erfolgt eine Störung des Brennstofftransports im Feuerraum und der Luftverteilung in der primären Reaktionszone. Infolge dessen entstehen lokale Luftmangelsituationen, wodurch die Brennstoffentgasung und dadurch die Wärmeleistung der Feuerungsanlage abnehmen. Dies kann zu einem Stillstand der Anlage führen und eine massive Störung der Entaschung einleiten [2, 76, 126]. Das Ascheschmelzverhalten stellt einen komplexen Vorgang dar, weil Schrumpfungen und Quellungen neben Versinterungen auftreten können [22, 44, 126]. Die Temperatureinwirkung und die Temperaturverteilung im Feuerraum, durch die eine chemische Zersetzung der ursprünglichen Mineralienverbindungen entstehen kann, beeinflussen diese Komplexität. Hinsichtlich des Ascheschmelzverhaltens können die aktuellen Verbindungen wieder neue charakteristische Merkmale aufweisen [2]. Im Wesentlichen umfassen die Hauptaschekomponenten der Biomasseaschen Magnesium (Mg), Phosphor (P), Schwefel (S), Kalium (K), Natrium (Na), Eisen (Fe), Aluminium (Al), Calcium (Ca), Silizium (Si),

Mangan (Mn) und Chlor (Cl), die beispielsweise in Form von Oxiden bestehen [129]. Die Ascheschmelztemperaturen und somit auch die Verschlackungsvorgänge werden durch diese Elemente maßgeblich beeinflusst [126].

Der Transport der Flugasche, die bei der Verbrennung erzeugt wird, erfolgt durch molekulare, thermische und Brown'sche Diffusion sowie durch Wirbeldiffusion, Elektrostatik und Schwerkraft mit dem Rauchgas durch den Kessel [114, 126]. Die Ansatzbildung kann durch die Ablagerungsmechanismen des Partikelanfluges und -aufpralls, der Thermophorese, Kondensation sowie chemischen Reaktion bewirkt werden [16, 114].

### Partikelanflug und -aufprall

Der größte Ascheteil, insbesondere Aschepartikel mit einem Durchmesser von  $> 10 \mu\text{m}$ , wird durch die Mechanismen Partikelanflug und -aufprall im Kraftwerkskessel abgelagert. Die anfliegenden Partikel weisen zum Verlassen des Gasstroms ausreichend Masse/Trägheit auf und stoßen auf die Oberflächen von Wänden, Rohren und Heizflächen [96, 114, 116].

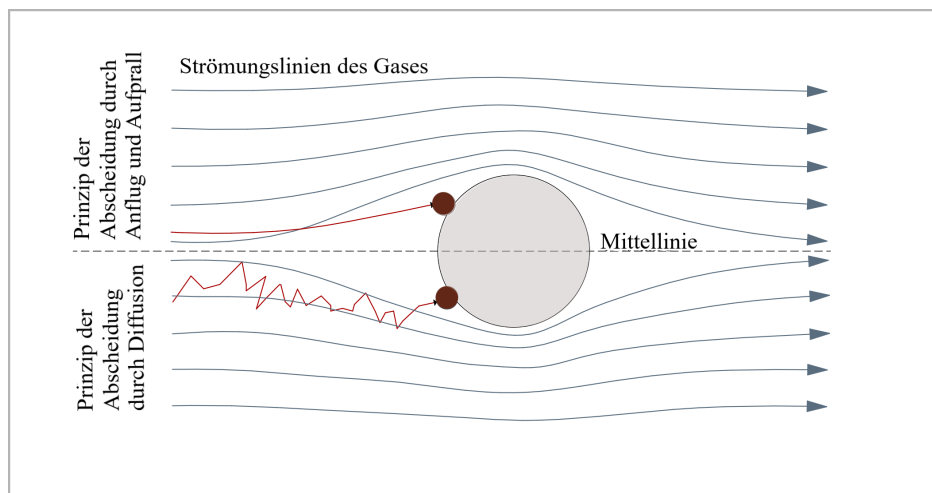


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des trägen Partikelanfluges auf einen kreisförmigen Zylinder im Querstrom [16, 32, 116]

Generell werden den Stromlinien turbulente Schwankungen überlagert, denen grobe Partikel nur in gewissem Maße nachfolgen können. Auch an der Stelle, an der die Hauptströmung parallel zu einer Wand verläuft, kann durch diesen Mechanismus des

turbulenten Aufpralls eine Partikelablagerung entstehen. Den bedeutsameren Mechanismus bildet jedoch der Aufprall an der Anströmseite des Rohres. Von der Partikelgröße und -dichte, den Strömungseigenschaften des Rauchgases sowie der Geometrie der für den Aufprall bereitstehenden Oberflächen hängt die Rate des Partikelanflugs ab [6, 14, 18, 81, 107, 122, 136]. Die Stokes-Zahl drückt dieses Verhalten in der Regel folgendermaßen aus:

$$St = \frac{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot u_p}{9 \cdot \eta_p \cdot D_p} \quad (2.5)$$

Dabei symbolisieren  $\rho_p$ ,  $d_p$ ,  $u_p$ ,  $\eta_p$  die Partikeldichte, den -durchmesser, die -geschwindigkeit sowie die gasdynamische Viskosität und  $D$  bezieht sich auf den äußeren Durchmesser des Abscheiderohres. Partikel, die auf Oberflächen auftreffen, können an dieser Stelle deponiert werden oder dort abprallen und in die Strömung zurücktransportiert werden [16, 18, 32]. Die auf die Depositionsoberfläche einwirkende bzw. treffende Massenrate von Flugaschepartikeln wird durch die CFD-Vorhersagen geliefert, wodurch die Wahrscheinlichkeit des Aufschlags als

$$\eta_{\text{impact,CFD}} = \frac{\eta_{\text{front}}}{n_p} \quad (2.6)$$

definiert wird. Dabei bezieht sich  $\eta_{\text{front}}$  auf die Anzahl der auf die vordere Seite des Rohres, entgegen der Windrichtung treffenden Partikel. Zudem repräsentiert  $n_p$  die Anzahl der Partikel, die in der stromaufwärts verlaufenden Strömung innerhalb der projizierten Fläche des Rohres enthalten sind. Das letztendliche Haften der ankommenden Partikel an der Oberfläche hängt einerseits maßgeblich von deren Aufprallgeschwindigkeit, Morphologie, der chemischen Zusammensetzung sowie den damit einhergehenden ‚Klebeeigenschaften‘ ab. Die Temperatur, Morphologie und chemische Zusammensetzung der Oberfläche nimmt andererseits ebenso eine maßgebliche Rolle ein [6, 14, 18, 81, 107, 122, 136]. Die Abhängigkeit der Aufschlagswahrscheinlichkeit mit der Stokes-Zahl, die mit dem CFD-Programm aufgezeigt wurde, wird in Abbildung 2.5 veranschaulicht.

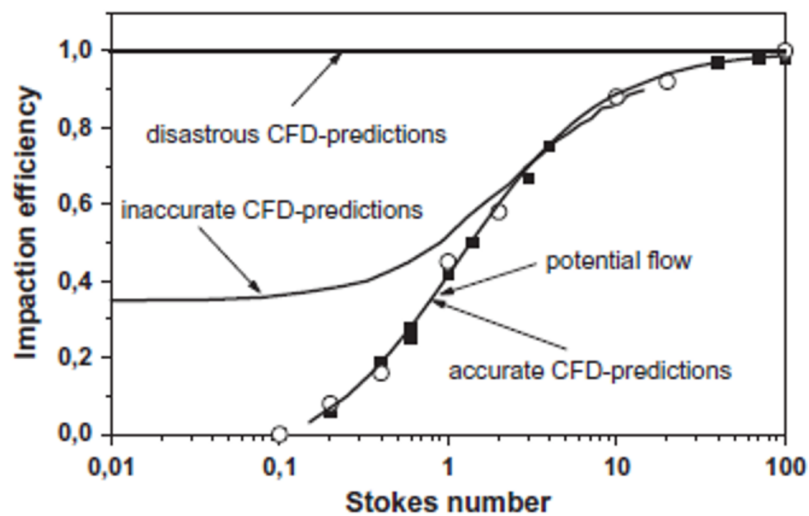


Abbildung 2.5: Aufschlagswahrscheinlichkeit für kugelförmige Partikel, die sich einem Zylinder nähern [136]

## Thermophorese

Thermophorese bezeichnet den Transport von Partikeln in einem Gas oder im Partikel selbst aufgrund lokaler Temperaturgradienten. Befindet sich ein Partikel in einem Medium mit einem starken Temperaturgradient, (beispielsweise Rauchgas) also mit Gasmolekülen hoher kinetischer Energie auf der ‚heißen‘ Seite und mit Gasmolekülen geringer kinetischer Energie auf der ‚kalten‘ Seite, entwickeln sich thermophoretische Kräfte. Aufgrund der energetischen Kollision des Partikels mit den Gasmolekülen auf der ‚heißen‘ Seite, beispielsweise in der Mitte des Rauchgasstroms, wird eine größere Kraft bewirkt als vergleichsweise mit den Gasmolekülen auf der ‚kalten‘ Seite (z. B. Kesselwand oder gekühlte Wärmetauscher). Die daraus entstehende Kraft führt zu einem Partikeltransport entgegen dem Temperaturgradienten. Häufig sind die durch Thermophorese verursachten Ascheablagerungen feinkörniger ( $< 10 \mu\text{m}$ ) im Verhältnis zu denjenigen, die durch den Partikelanflug gebildet werden. Zusätzlich erfolgt eine gleichmäßige Verteilung auf die umströmten Oberflächen. Der Temperaturgradient zwischen Oberflächengrenzschicht und dem Rauchgasstrom sinkt mit fortschreitender Ansatzbildung auf einer Oberfläche aufgrund der isolierenden Wirkung der Ascheschicht. Dies führt zu einer Reduzierung des Effekts der Thermophorese [59, 60, 63, 98, 110, 126].

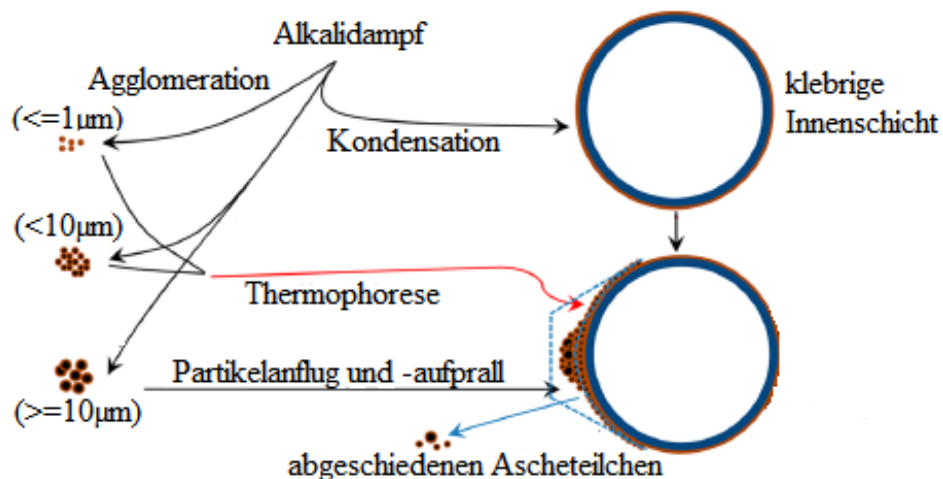


Abbildung 2.6: Thermophoretische Kraft auf Partikel in einer thermischen Grenzschicht eines Rohres [95, 96]

### Kondensation

Die Stoffumwandlung vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand wird als Kondensation bezeichnet. Beim Transport einer heißen Gasphase des Rauchgases an eine kühlere Phasengrenzfläche, beispielsweise die gekühlte Oberfläche eines Wärmetauschers, und dem dortigen Übergang in den flüssigen Aggregatzustand unter Abgabe von Kondensationswärme, tritt im Kraftwerk Kondensation auf. Dabei wird die bei der Kondensation freigesetzte Wärme an die kühlere Phasengrenzfläche abgegeben. Das Auftreten von Kondensation kann sowohl durch die heterogene Kondensation in Form von Tropfen als auch durch die homogene Kondensation als Schmelzfilm erfolgen [114].

Die heterogene Kondensation bezieht sich auf die Kondensation auf einer Oberfläche (Flugaschepartikel oder Wärmetauscher), wohingegen die homogene Keimbildung eine direkte Partikelbildung in der Gasphase bezeichnet [139]. Das Kondensat kann sich diesbezüglich entweder direkt auf einer Oberfläche entwickeln oder sich anfangs als Tröpfchen im Rauchgas bilden, das anschließend zur Oberfläche durch Thermophorese befördert wird. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Bildung des Kondensats auf Aschepartikeln, die sich im Rauchgas befinden, und dadurch deren Hafteigenschaften optimiert. Durch Kondensation entstehende Ablagerungen lassen sich mit Partikelgrößen  $< 0,5\mu\text{m}$  als relativ feinkörnig charakterisieren und können sich gleichmäßig auf

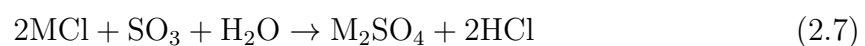
den umströmten Oberflächen verteilen. Dadurch werden die Haft- bzw. Klebeeigenschaften von Oberflächen sowie Aschepartikeln erhöht. Kondensation kann zusätzlich zur Verfestigung und stärkerem Wachstum an schon vorliegenden Ansätzen beitragen [27, 67, 110, 114].

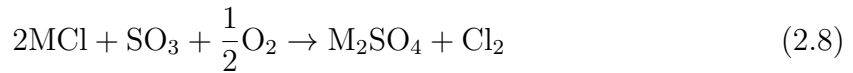
Für Brennstoffe, die einen hohen Alkalimetallgehalt aufweisen, ist die Kondensation von hoher Bedeutung, wie z. B. für Biomasse. Von der Rauchgastemperatur und dem Brennstoff selbst wird die Menge und chemische Zusammensetzung der anorganischen Dämpfe maßgeblich beeinflusst. Die Bildung der dargestellten Dämpfe erfolgt größtenteils in der Gasphase durch chemische Reaktionen und basiert auf der Verdampfung und Freisetzung anorganischer Stoffe im Brennstoff [80, 114]. Im Überhitzerbereich mit Gastemperaturen um 800 – 1200 °C stellen die anorganischen Dämpfe Alkalichloride (KCl, NaCl), Alkalisulfate ( $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ), Alkalicarbonat ( $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ), Alkalihydroxide (KOH, NaOH) sowie Schwermetalle und deren Verbindungen (Zn, Pb,  $ZnCl_2$ , etc.), vorrangig Verbindungen von Alkalimetallen, dar [29, 75, 80, 114].

### Chemische Reaktion

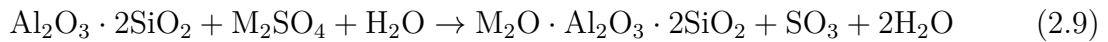
Als Ablagerungsmechanismen für Aschen nehmen chemische Reaktionen ebenso eine Rolle ein. Auf der einen Seite können Reaktionen zwischen Rauchgasphasen und bereits abgelagerter Asche erfolgen, eine Reaktion der Aschekomponenten im Ansatz miteinander kann auf der anderen Seite entstehen. Häufig werden die anorganischen Reaktionen an Partikeln oder Kesselwänden durch Alkalimetalldämpfe dominiert. Couch zufolge können chemische Reaktionen über die Anhaftung der Partikel sowie das beginnende Wachstum der Ablagerung bestimmen. Die überwiegenden chemischen Reaktionen bezüglich der Bildung von Ascheansätzen beziehen sich auf die Bildung von Niedertemperatur-Eutektika aus der Wechselwirkung von Fe, Na, Ca, Al, and Si, die Sulfatierung, die Alkaliabsorption, die Karbonisation und die Oxidation bzw. Reduktion [29, 81, 118, 132].

Dabei stellt der erstgenannte Punkt im Grunde keine chemische Reaktion dar, jedoch wirken sich die Reaktions- und Diffusionsprozesse maßgeblich auf die Bildung von Ascheansätzen aus. Typischerweise erscheint die Sulfatierung für die Verbindungen von Na und K, Ca, Mg oder Zn, wobei die nachfolgenden Reaktionen entstehen:

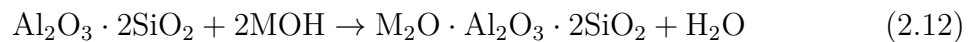




„M“ symbolisiert in den Gleichungen (2.7) und (2.8) beispielsweise die Alkalimetalle K, Na oder die Erdalkali Ca. Diesbezüglich kann jedoch angeführt werden, dass die Sulfatierung mit  $\text{SO}_3$  um Einiges schneller erfolgt [58]. Das Auftreten beider Reaktionen verläuft entweder als Gasphasenreaktion oder als Gas-Feststoff-Reaktion. Zusätzlich wird den Gleichungen (2.7) und (2.8) zufolge Chlorspezies freigesetzt, die die Metalloberfläche im Anschluss angreifen und abhängig von der Metalltemperatur zur Korrosion führen können [11]. In der Ablagerung lässt sich die chemische Absorption von Alkalispezies vorrangig auf Alumosilikate und deren Absorptionsfähigkeit von Alkalisulfaten bzw. Alkalichloriden zurückführen [4, 5, 57, 81, 100]:



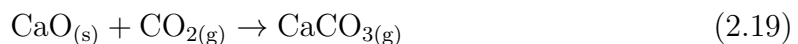
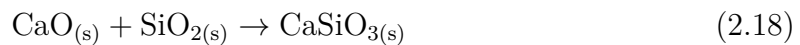
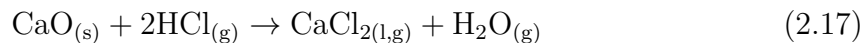
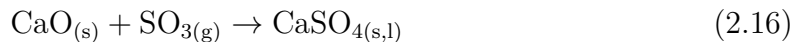
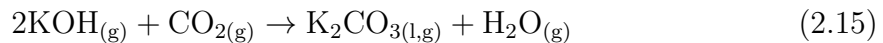
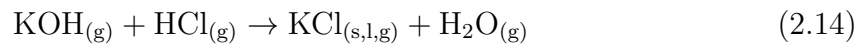
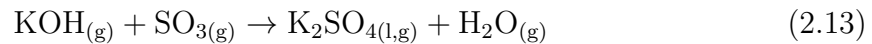
Die Bildung niedrigschmelzender Silikate wird durch diesen Absorptionsprozess ausgelöst. Diese Umwandlungen können Sintern beinhalten, zudem kann die Temperatur die physikalischen Kennzeichen der Ablagerung maßgeblich beeinflussen. Verglichen mit der Sulfatierung ist die Reaktionsgeschwindigkeit für den Absorptionsprozess niedrig. Jedoch erfolgt eine schnellere Absorption von Alkalimetalldämpfen oberhalb ihres Taupunkts und bei hohen Temperaturen, die keine Kondensation ermöglichen, insbesondere bei der Schmelzung der Alumosilikate. Lindner und Wall [93] zufolge ist die Natriumsilicatbildung höher, wenn NaOH anstelle von NaCl reagiert. Demnach lautet der Reaktionsweg wie folgt [81]:



Hydroxide weisen vorrangig bei hohen Temperaturen und mit niedrigen Schwefelkonzentrationen Stabilität auf. Die Chloride werden bei niedrigeren Temperaturen stabil, zudem können Karbonate noch weiter unten auf der Temperaturachse aufgezeigt werden. Das Aufnahme von Hydroxiden erfolgt aufgrund ihrer Chemie, die sich verglichen mit relativ großen Chloridmolekülen besser in die Aluminiumoxid-Silikat-Struktur

einfügt, relativ simpel. Aufgrund der Bildung von kondensierenden Sulfaten erhöht Schwefel den Taupunkt. Demzufolge reduziert Schwefel die für die Reaktion zwischen Alkali-Dämpfen und Alumosilikaten bereitstehende Zeit und entsprechend die Anzahl der aufgegriffenen Alkalimetalle. Fagerström u. a. [54] verdeutlichen, dass die Menge der Aerosole im Bereich von  $0,05 - 1 \mu\text{m}$  um mehr als 70 % bei der Mitverbrennung von Torf mit Stroh sinkt. Speziell der Gehalt an Alkalichloriden verringert sich, wodurch weniger korrosive Ablagerungen entstehen. Die hohen Temperaturen in der Flamme können zwei Auswirkungen hervorrufen: Zum einen steigen die zu einer höheren Konzentration an anorganischen Dämpfen führenden Verdampfungsraten; zum anderen kann die Abnahme der Aerosolkonzentration aufgrund der Absorption von Alkalimetallen in Aluminosilikaten, die bei höheren Temperaturen maßgeblich schneller verlaufen, erfolgen. Die Ablagerung des unverbrannten Kohlenstoffs stellt einen weiteren Aspekt chemischer Reaktionen dar. Dieser Wert liegt in der Regel bei den verschmutzten Ablagerungen unter 2 Gew.-%. Die Ablagerungen der Verschlackungen weisen keinen unverbrannten Kohlenstoff auf. Weitere Reaktionen und reduzierende Bedingungen, die mit der Wärme- und Gasfreisetzung in den Ablagerungen korrelieren, können durch unverbrannten Kohlenstoff entstehen. Sämtliche chemische Reaktionen stellen eine Funktion der Temperatur dar, die starke Veränderungen innerhalb der Ablagerungen aufweisen kann [81, 116].

Der Ablauf der Reaktionsreihenfolge ist sowohl von der niedrigen Reaktivität der Erdalkalimetalle und des Siliziums als auch von der hohen Reaktivität der Alkalihydroxide und -chloride, der Schwefel-, Phosphor-, und Chlorverbindungen abhängig. Die theoretischen sekundären Reaktionen bei der Verbrennung biogener Feststoffe lauten als Beispiele wie folgt [78, 116]:





In Feuerungsanlagen mit realen Bedingungen können die Reaktionen parallel verlaufen, wobei der Reaktionsverlauf abhängig von der thermo-chemischen Umwandlung ist. Wichtig dabei ist die Verweilzeit, Verbrennungstemperatur und Luftzufuhr. Bedingt durch den engen Zusammenhang zwischen den Komponenten in der Gasphase und denen in der Asche ist eine gemeinsame Betrachtung notwendig. Die Abkühlung und Übersättigung der gasförmigen Verbindungen, sowie deren chemische Reaktionen mit weiteren Abgaskomponenten können zu einer Entstehung eines festen Partikels führen [78].

Der Reaktionsverlauf des Kaliums wird ebenso durch die Gegenwart anderer Elemente wie Silizium, Calcium, Aluminium und Eisen im Brennstoff beeinflusst. Deren Anwesenheit führt dazu, dass Mineralien wie  $K_2FeO_4$ ,  $KAlSiO_4$  und  $K_2CaSiO_4$  gebildet werden [91, 99, 131]. Zusätzliche Transformationen können im Anschluss an die Abscheidung in der Asche mit unterschiedlichen oxidierenden und thermischen Umgebungen zu Feldspat ( $KAlSi_3O_8$ ), Feldspathoiden ( $KAlSiO_6$ ) und Mikas ( $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$ ) sowie einer Vielzahl weiterer Mineralienformen erfolgen [133]. Das Schmelzverhalten der Asche wird durch Kalium in der Festphasenasche beeinflusst. Zudem wird die Tendenz der Asche zur Haftung an Wärmetauschoberflächen gesteigert, wodurch sich der Grad der Verschmutzung erhöht [99].

### 2.4.2 Verbrennungstechnische Größen zur Ablagerung

Die Basis zur Ableitung erster Aussagen zu den veränderten Prozessbedingungen und möglichen feuerungstechnischen Problemen bilden verbrennungstechnische Größen. Zum Beispiel können Aussagen sowohl zum Mindestsauerstoff- und Luftbedarf, dem Mindestabgasvolumen und der -zusammensetzung als auch zu der adiabaten Verbrennungstemperatur mithilfe einer Verbrennungsrechnung hergeleitet werden. Zusätzlich kann aus den Analysedaten auf weitere Kennzahlen zur Ermöglichung einer Abschätzung der Korrosions- und Verschlackungsneigung geschlussfolgert werden. Grundsätzlich beruhen diese jedoch auf empirischen Ansätzen, die aus vielzähligen Untersuchungen bezüglich der Kohleverbrennung abgeleitet wurden. Eine Biomasse kann abhängig von der verwendeten Kennzahl bzw. vom Index als gering, mittel oder stark verschlackungs- bzw. korrosionsgefährdend kategorisiert werden. Die niedrige Aussagefähigkeit der Kennzahlen basiert auf den komplexen Prozessen der Umwandlung von Asche, der Gasfreisetzung sowie der Belagsbildung, die nicht durch simple Kennzahlen

repräsentiert werden können. Da ein Großteil der Kennzahlen aus empirischen Kohleuntersuchungen abgeleitet wurde, sollten diese nicht berücksichtigt werden [6]. Die öfter verwendeten Verschlackungs- und Verschmutzungskennzahlen können durch die folgenden Gleichungen berechnet werden [6, 23, 33, 47, 55, 88, 108, 137]:

$$\text{Base/Säure – Verhältnis} \quad R_{\frac{B}{S}} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2} \quad (2.20)$$

$$\text{Babcock – Index/SlaggingFactor} \quad R_s = R_{\frac{B}{S}} \cdot S_{BS,wf} \quad (2.21)$$

$$\text{Teune – Zahl} \quad R = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.22)$$

$$\text{Alkali – Kennzahl} \quad AK = (\text{Na}_2\text{O} + 0,659\text{K}_2\text{O}) \cdot \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}{100} \quad (2.23)$$

$$\text{Fouling – Index} \quad F_u = R_{\frac{B}{S}} \cdot (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \quad (2.24)$$

$$\text{Eisen + Calcium – Index} \quad Fe + Ca = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \quad (2.25)$$

$$\text{Alkali – Index} \quad AI = \frac{0,1 \cdot A_{BS} \cdot (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}{h_u} \quad (2.26)$$

### 3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Untersuchungsreihen vorgestellt. Bei den für die Untersuchungen ausgewählten Biomassen wurde auch das Interesse der Industrie an einer nachfolgenden energetischen Verwendung berücksichtigt. Die Biomassen bzw. biogenen Reststoffe, die in verschiedene Gruppen gegliedert wurden, wurden nach ihren brennstofftechnischen Eigenschaften untersucht. Dabei verläuft die Einteilung der Brennstoffeigenschaften aufgrund von chemischen, kalorischen sowie mechanischen Kriterien. Ausgehend von den dadurch ermittelten Messergebnissen können entsprechend Kenngrößen, die sowohl auf physikalisch-chemischen Beziehungen als auch auf empirischen Ansätzen basieren, abgeleitet werden.

Insgesamt wurden die folgenden sieben Biomassen in vier Gruppen (siehe Tabelle 3.1) für die Untersuchungen eingesetzt: Holzartige sowie halmgutartige Biomassen und Reste sowohl aus der landwirtschaftlichen Produktion als auch aus aerober und anaerober Zersetzung.

Tabelle 3.1: Die ausgewählten Biomassen

Gruppe	Biomasse
Holzartig	Holzhackschnitzel(HHS/Nadel-Laubholz- Mischung)
	Holzstaub
	Pappel
Halmgutartig	Switchgras Saarland 2009/2010
Reste aus der landwirtschaftlichen Produktion	Getreidereststoffe
	Palmkernschalen (PKE)
Reste aus aerober und anaerober Zersetzung	Gärreste aus Biogasanlage

### 3.1 Mechanische Aufbereitung von Biomassen

Besonders Art und Umfang der Eintrags- und Austragssysteme nehmen neben den Abmessungen des Reaktionsraums für Einsatz- und Reststoffe eine bedeutsame Rolle im Hinblick auf die benutzbaren Partikelgrößen ein. Neben den Zerkleinerungen für die Analysen im Labormaßstab (Schneid-, Prall-, Schlagkreuz- und Scheibenschwingmühle) erfolgten im CUTEC Institut auch Aufbereitungsarbeiten in einem größeren Maßstab. So wurde eine Rotorschere (eine große, im langsamen Tempo laufende Schneidmühle) kombiniert mit Sieben für die Biomassen eingesetzt. Die Pappelreststoffe aus Kurzumtriebsplantagen waren im Hinblick auf die Hölzer nach einer längeren obligatorischen Außenlagerung nicht nur vollkommen durchnässt, sondern ebenfalls aufgrund der verwendeten Erntemaschinen weitaus zu grob (bis 30 cm lange Zweige oder Abschnitte). Daher wurde ein mehrstufiger Trocknungs-, Zerkleinerungs- und Siebprozess zum Erhalten des Sollwerts der Korngröße von  $x < 20$  mm eingeleitet. Als Ware G30 W10 (Korngröße  $x < 30$  mm, Wassergehalt  $w < 10$  %) waren die Misch-Holzhackschnitzel (HHS) bereits vorgetrocknet und hinreichend zerkleinert geliefert worden. Auch eine Aufbereitung der Gärreste war ebenfalls nicht erforderlich, weil sie mit Abwärme am Erzeugungsort schon vorgetrocknet worden waren. Stetig trocken und feinkörnig sind auch Getreidereststoffe aufgrund ihres Entstehungsprozesses. Doch mussten einige Tonnen von Getreidereststoffen, Switchgras und HHS zum Einsatz in Staubfeuerungen einer externen Feinmahlung unterzogen werden. Für die Versuche in der Anlage war ein größerer Zerkleinerungsaufwand bei den Halmgütern (Switchgras) notwendig, weil der Transport vom Erzeuger mit vollständigen Halmen in Form von gepressten Ballen (Rundballen mit ca. 1,4 m Durchmesser und 1,2 m Höhe; Quaderballen mit charakteristischen Abmessungen von ca. 1,2 m x 0,8 m x 2,2 m; die Masse je Ballen beträgt ca. 250 bis 350 kg) durchgeführt wurde. Dazu wurde ein im CUTEC Institut bereitstehender Strohhäcksler eingesetzt, der einen Ballenauflöser (rotierende, hydraulisch absenkbare Trommel mit untenliegendem, exzentrisch eingerichtetem Zerfaserungsmesser) und eine daran anschließende Strohmühle (Rotationsschneidmühle mit beliebigem Siebeinsatz und pneumatischem Materialtransport) enthält (Abbildung 3.1) [6].



Abbildung 3.1: Vervendeter Halm-Häcksler, bestehend aus Ballenauflöser und Strohmühle [6]

Die Biomassen wurden mit einer Prallsichtermühle und einer Schneidmühle bei der extern vergebenen Feinzerkleinerung auf Endfeinheiten von  $x < 0,5 \text{ mm}$  zerkleinert. Weiterführende Arbeitsvorgänge, wie Trocknen, Zerkleinern, Mischen sowie Zerteilen für die Laborprobenvorbereitung waren erforderlich. Insbesondere musste die Vorbereitung für die Proben den Anforderungen der durchzuführenden Untersuchungen angepasst werden. Das Trocknen der Sammelprobe erfolgt normalerweise an der Luft. Die lufttrockene Probe wurde zunächst beispielsweise durch den Riffelteiler geteilt und im Anschluss bedarfsweise durch den Backenbrecher vorzerkleinert. Die bei jedem Teilen entstehenden Teilmengen wurden zur Herstellung der Endproben nicht weiter benötigt und demzufolge entweder verworfen oder als Rückstellproben gelagert. Dieser Vorgang wird als Verjüngen bezeichnet. Schließlich entstand aufgrund dieser Probenvorbereitung die Laborprobe als Ausgangsprodukt für die Untersuchungen. Aus dieser Probe wurde die Analysenprobe mit der für die jeweilige Untersuchung vorgeschriebene Körnung produziert. Gemäß den jeweiligen Vorgaben wurden für die anschließenden Untersuchungen eine obere Korngröße von  $1,0 \text{ mm}$  für biogene Brennstoffe geplant [46]. Proben, die eine obere Korngröße von  $500 \mu\text{m}$  aufwiesen, wurden auch in den Analysen untersucht.

## 3.2 Brennstoffanalysen

### Immediatanalyse (Kurzanalyse)

Die Ermittlung des Wasser- und Aschegehaltes sowie der flüchtigen Bestandteile erfolgte durch die Immediatanalyse. Die im Folgenden dargestellten Prüfverfahren wurden jeweils doppelt für jede Laboratoriumsprobe vollzogen (Parallel- /Doppelbestimmung). Bei zu hoher Abweichung der jeweiligen Einzelwerte (Wiederholgrenze) ist die Bestimmung ungültig und muss erneut durchgeführt werden.

Mithilfe des Trockenschrankverfahrens nach DIN 51718 wurde der Wassergehalt ermittelt. Im ersten Schritt wurde die grobe Feuchtigkeit (Oberflächenwasser) der Brennstoffprobe durch Trocknung bei  $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$  bis zur Massenkonzanz (analysefeuchter Zustand) ermittelt. Zum Messen der hygroskopischen Feuchte, die der Analysenfeuchte unter gegebenen Bedingungen gleicht, wurde die bei  $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$  getrocknete Probe bei  $(106 \pm 2)^\circ\text{C}$  über zwei Stunden getrocknet und anschließend in die wasserfreie Form überführt. Aus der Gewichts Differenz, ermittelt aus den Messwerten vor sowie nach der Trocknung, resultierte dann der **Wassergehalt** [34].

Der **Aschegehalt** wurde in einem Muffelofen nach DIN 51719 bestimmt. Mit der festgelegten Aufheizrate in oxidierender Atmosphäre wird die Brennstoffprobe auf  $550 \pm 10^\circ\text{C}$  erhitzt und minimal über eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Die komplett veraschte Probe wurde im Anschluss abgekühlt und rückgewogen. Aus dem Quotienten des trockenen Probengewichts vor und nach der Verbrennung wurde der Aschegehalt ermittelt [35].

Die Ermittlung des Gehaltes an **flüchtigen Bestandteilen** wurde ebenso in einem Muffelofen nach DIN 51720 durchgeführt. Über sieben Minuten wurde der Brennstoff bei  $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$  verkocht. Da Erhitzen unter Luftabschluss verlief in einem Tiegel mit Deckel. Die Gewichtsabnahme, die um die Analysefeuchtigkeit vermindert wurde, stimmt mit dem Anteil der flüchtigen Bestandteile überein [36].

Der **fixe Kohlenstoff** stellt eine Rechengröße dar, die aus der Subtraktion der Massenanteile von Wasser, Asche und flüchtigen Bestandteilen von 100 % resultiert:

$$w(C_{\text{fix},i,\text{an}}) = 100\% - [w(W_{i,\text{an}}) + w(A_{i,\text{an}}) + w(FB_{i,\text{an}})] \quad (3.1)$$

### Elementaranalyse

Insbesondere in Bezug auf brennstofftechnische Berechnungen werden die Ergebnisse der Elementaranalyse verwendet, wie beispielsweise zur Berechnung der Rauchgaszusammensetzung sowie zur Berechnung des Luftbedarfs für die Verbrennung. Die Hauptelemente der organischen Substanz der Brennstoffe werden im Verlauf der Elementaranalyse bestimmt: Kohlenstoff (C), Schwefel (S), Stickstoff (N), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O).

Der Hauptbestandteil der organischen Substanz von Brennstoffproben bildet das Element Kohlenstoff, das gemeinsam mit Wasserstoff bestimmt wird. Die Verbrennungsanalyse bildet die grundlegende Methode für die Bestimmung des **Kohlen- und Wasserstoffs**. Die Substanz, die untersucht wird, wird diesbezüglich verbrannt, zudem werden die gebildeten, gasförmigen Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxid aufgrund geeigneter Sorbentien quantitativ aufgefangen und am Anschluss gravimetrisch ermittelt [37]. Bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes handelt es sich um den gesamten Kohlenstoffgehalt (TC), anorganischen (TIC) und organischen Kohlenstoffgehalt (TOC). Es wird also auch das Kohlendioxid aus der Zersetzung der in den Mineralstoffen enthaltenen Karbonate gemessen. Bei der Bestimmung des Wasserstoffgehaltes muss die Analysenfeuchte der Probe bekannt sein und entsprechend berücksichtigt werden.

$$w(C_{i.an}) = \frac{m_{CO_2}}{m_E} \cdot 27,29 [\%] \quad (3.2)$$

$$w(H_{i.an}) = \frac{m_{H_2O}}{m_E} \cdot 11,19 [\%] - w(W_{i.an}) \cdot 0,1119 [\%] \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnen  $w(C_{i.an})$  den Kohlenstoffgehalt,  $m_{CO_2}$  den in das Absorptionsgefäß gelangten Kohlendioxidgehalt,  $w(H_{i.an})$  den Wasserstoffgehalt,  $m_{H_2O}$  den in das Absorptionsgefäß gelangten Wasserstoffgehalt,  $w(W_{i.an})$  die Analysenfeuchtigkeit und  $m_E$  die Probeneinwaage.

Bei Brennstoffen kann **Schwefel** in verschiedenen Bindungsformen in Erscheinung treten. Dahingehend lässt sich zwischen organisch und anorganisch gebundenem Schwefel (Sulfatschwefel – z. B.  $CaSO_4$  als Bestandteil von mineralischen Substanzen oder Sulfidschwefel – z. B.  $FeS_2$ ) unterscheiden.

Die Brennstoffprobe wurde beim Versuchsverfahren bei einer Temperatur von  $> 1250$  °C im Sauerstoffgasstrom verbrannt. Zusätzlich wurde die chemische Umsetzung des vollständigen Schwefels, das in der Probe enthalten war, bei Bedarf zu Schwefeldioxid durch entsprechende Katalysatoren gewährleistet. Die Entfernung der Partikel und des Wasserdampfes aus dem Gasstrom erfolgte durch deren Leitung durch ein Glasrohr, das mit einem geeigneten Filter und Trockenmittel  $[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2]$  gefüllt worden war. Der gereinigte Gasstrom erreichte eine Messzelle, in der das entstandene Schwefeldioxid mit einem entsprechenden, an eine Auswerteeinheit anschließenden Detektor gemessen wurde. Die Absorption von Infrarotstrahlung gewisser Wellenlängen durch Schwefeldioxid bildet die Grundlage für das Messverfahren. Die Lichtschwächung basierend auf dem Lambert-Beerschen-Gesetz erfolgte direkt proportional zur Konzentration des Stoffes, der absorbiert wurde [39].

Neben den instrumentellen Methoden lässt sich der **Stickstoffgehalt** von organischen Proben nach verschiedenen nasschemischen Verfahren ermitteln, von denen jedoch lediglich das Aufschlussverfahren nach Kjeldahl in die Normen für feste Brennstoffe aufgenommen wurde. Die Anwendung des Verfahrens für unsere Zwecke gliedert sich in zwei Stufen. Zunächst wurden ca. 0,75 g ( $\pm 0,05$  g) der Laboratoriumsprobe auf 0,1 mg in einen Kjeldahl-Aufschlusskolben eingewogen. Nach der Zugabe zur Probe von 5 g einer Katalysatormischung, die sich aus Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ), Kaliumsulfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sowie 10 ml konzentrierter Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zusammensetzte, erfolgte das Erwärmen der Schwefelsäure (ca. 335 °C) bis zum Siedepunkt. Die Stickstoffverbindungen wurden aufgrund der oxidierenden Wirkung der Schwefelsäure in Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  überführt. Nach der Zugabe einer Natriumhydroxid-Lösung (30 %ige Natronlauge) wurde das Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) aus der Aufschlusslösung freigesetzt, durch Wasserdampfdestillation ausgetrieben und anschließend in einer Lösung bestehend aus Borsäure aufgefangen. Nachfolgend wurde die Titration der Absorptionslösung mit einer 0,05 molaren Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 4,5 durchgeführt. Daraufhin wurde der Verbrauch der Maßlösung vom Messgerät abgelesen [72]. Mithilfe der nachfolgenden Gleichung ließ sich der Stickstoffgehalt im Analysenzustand auswerten [38]:

$$w(N_{\text{i.an}}) = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - V_{\text{Blind}}}{m_{\text{E}}} \cdot 100 \% \quad (3.4)$$

Dabei bezeichnen  $w(N_{\text{i.an}})$  den Stickstoffgehalt,  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  den Verbrauch an Schwefelsäure,  $V_{\text{Blind}}$  den Blindverbrauch an Schwefelsäure und  $m_{\text{E}}$  die Probeneinwaage.



Der Sauerstoff wurde mit der Differenzmethode durch Subtraktion der im Analysenzustand (i.an) festgelegten Gehalte von 100 % bestimmt:

$$w(O_{i.an}) = 100 \% - [w(W_{i.an}) + w(A_{i.an}) + w(C_{i.an}) + w(H_{i.an}) + w(S_{i.an}) + w(N_{i.an})] \quad (3.5)$$

### Brennwert und Heizwert

Unter adiabatischen Bedingungen kann der **Brennwert** der Brennstoffe in einem Bombenkalorimeter Modell C4000 der Firma IKA nach DIN 51900 ermittelt werden. Der Brennwert, aus dem anschließend der **Heizwert** berechnet wird, lässt sich aus der bei der Verbrennung auftretenden Temperaturerhöhung bestimmen. Zunächst wird davon ausgegangen, dass das Wasser, das im Brennstoff vorliegt, und das durch Verbrennung des Wasserstoffanteils entstandene Wasser in gasförmiger Form bestehen. Demnach ergibt sich aus der Differenz zwischen Brennwert ( $H_o$ ) und Heizwert ( $H_u$ ) die vollständige Verdampfungswärme des sich im Rauchgas befindenden Wasserdampfs [41].

$$H_{o(i.an)} = \frac{c_K \cdot \Delta T - [Q_S + Q_N + Q_Z]}{m_E} \quad (3.6)$$

$$H_{u(i.an)} = H_{o(i.an)} - 2,442 \cdot [w(W_{i.an}) + \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \cdot w(H_{i.an})] \quad (3.7)$$

### Partikelgrößenbestimmung

Eine gewisse Menge der zu untersuchenden Partikel wurde bei der Siebanalyse nach DIN 66165 durch ein oder mehrere Siebe in Fraktionen unterteilt; deren Massenanteile wurden zudem berechnet. Fehler bei Erhebung der Massenanteile konnte gering gehalten werden. Die Problematik bezüglich der Siebanalyse bestand in der Ermittlung der Trenngrenze des Trennvorganges, der durch das Sieben auftritt. Bei der vielfach üblichen Gleichsetzung der Nennöffnungsweiten der verwendeten Siebe mit den Trenngrenzen musste mit weniger exakten Ergebnissen gerechnet werden. Die Durchführung der Siebanalyse verlief aufeinanderfolgend mit Einzelsieben oder zeitgleich mit einem Siebsatz manuell bzw. mit einer Maschine bis zur Massenkonstanz. Aufgrund der Trägheitskräfte durch Schwerkraft und/oder durch Strömungskräfte sowie bei relativ großen

Partikeln wurde der Partikeltransport durch die Sieböffnungen auch manuell durchgeführt [43]. Die Ergebnisse der Siebanalyse wurden ebenso nach DIN 66145 durch *Rosin, Rammner, Sperling, Bennet (RRSB)* aufgezeigt. Anhand der Gleichung (3.8) kann die RRSB-Verteilungsfunktion berechnet werden:

$$D(d) = 1 - R(d) = 1 - \exp[-(\frac{d}{d'})^n] \quad (3.8)$$

$$S_v = \frac{12 \cdot f_{\text{Hey}}}{d'} \quad (3.9)$$

Wobei  $D(d)$  der Durchgang,  $R(d)$  der Rückstand,  $d$  der Teilchen-Äquivalentdurchmesser,  $d'$  das Feinheitsmerkmal der RRSB-Verteilung (die Abszisse),  $n$  die Gleichmäßigkeitszahl als Richtungsfaktor (die Steigung der RRSB-Geraden) ist. Bei der Angabe des Durchgangs bzw. des Rückstands in Prozenten werden die durch die Gleichung (3.8) ermittelten Werte mit 100 multipliziert [42]. Weiter kann man auf dem äußeren Randmaßstab den Zahlenwert für die dimensionslose Oberflächenkennzahl sowie die volumenbezogene spezifische Oberfläche  $S_v$  nach Gleichung (3.9) berechnen. Dabei ist  $f_{\text{Hey}}$  der Formfaktor für die Abweichung der Teilchen von der Kugelform nach Heywood [31].

#### Ascheschmelzverhalten

Anhand eines Ascheschmelzmikroskops der Firma Leitz Wetzlar wurde das Ascheschmelzverhalten nach DIN 51730 ermittelt. Die Durchführung der Messungen erfolgt mit dem photographischen Aufnahmeverfahren. Die Brennstoffasche wurde dazu bei 550 °C im Labor nach DIN 51719 produziert und zu zylindrischen Probenkörpern mit einem Durchmesser von 3 mm sowie einer Höhe von 3 mm gepresst. Anschließend wurden die Proben in oxidierender Atmosphäre mit einer Aufheizrate von etwa 10 K/min schrittweise aufgeheizt, bis die erlaubte Höchsttemperatur des Ofens (1600 °C) erreicht war. Der Schmelzverlauf wurde durch photographische Aufnahmen im Temperaturbereich von 600 °C bis 1600 °C festgehalten und danach ausgewertet [40].

Nachfolgende Temperaturangaben (Abbildung 3.2) charakterisieren das Schmelzverhalten der Brennstoffasche nach DIN 51730:

Erweichungstemperatur ( $T_A$ ): Bei dieser Temperatur liegen erste Anzeichen im Hinblick auf das Ascheerweichen vor, z. B. Oberflächenveränderungen, das Rundwerden der Kanten oder der Anfang des geblähten Probekörpers. Als Erweichen gilt das Schrump-

fen des Probekörpers bei vorliegenden scharfen Kanten.

Halbkugeltemperatur ( $T_C$ ): Bei dieser Temperatur nimmt der Probekörper die annähernde Form einer Halbkugel ein. Verglichen mit seiner Grundlinie ist der geschmolzene Probekörper nur halb so hoch.

Fließtemperatur ( $T_D$ ): Der Körper ist im Hinblick auf diese Temperatur auf ein Drittel der tatsächlichen Höhe auseinandergeflossen.

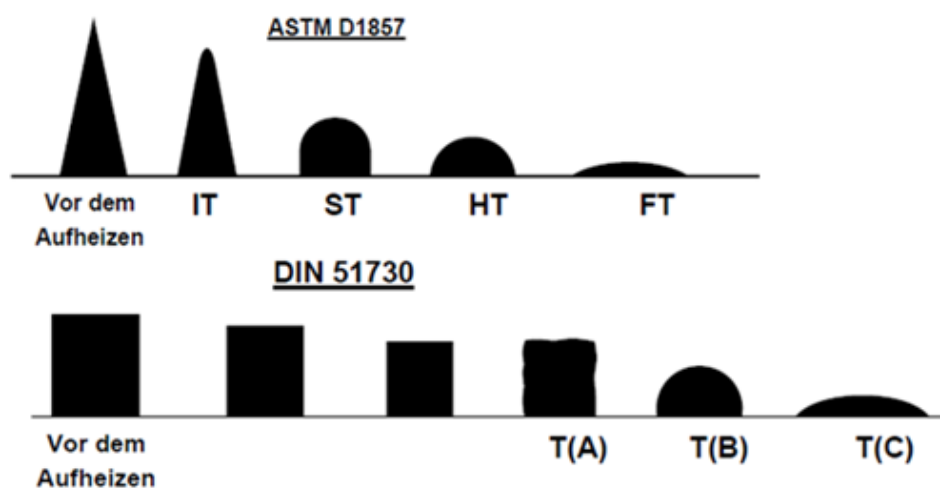


Abbildung 3.2: Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens nach DIN 51730 und ASTM D1857

### Stoffliche und mineralogische Untersuchung (RFA)

Im Labormuffelofen bei einer Temperatur von 550 °C produzierte Ascheproben wurden im Folgenden sowohl stofflich als auch mineralogisch untersucht. Die Untersuchung wurde Anhand einer Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Dieses Verfahren eignet sich zur Betrachtung anorganischer Rückstände fester Brennstoffe, die bei technischen Prozessen anfallen wie beispielsweise Kesselasche, Schlacken-Flugasche sowie weitere Stoffe. Sowohl die Probenherstellung als auch die Auswahl der Kalibrierproben müssen in diesen Fällen eventuell modifiziert werden. Die Elementmassenanteile werden weitestgehend unabhängig von der chemischen Bindung der Elemente hinsichtlich der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die Analyse der zu untersuchenden Proben erfolgte mithilfe der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe (INW) der TU Clausthal mit dem Gerät S4

Pioneer der Firma Bruker AXS. Die Proben wurden diesbezüglich zu Presslingen präpariert.

Die Röntgenstrahlung stellt mit einer Energie von 5 keV bis zu über 100 keV eine relativ energiereiche Strahlung dar. Der Wellenlängenbereich grenzt bei 10 pm im elektromagnetischen Spektrum an den Bereich der Gammastrahlung und verläuft bis zu einer Wellenlänge von 1 nm. Dort grenzt er an den ultravioletten Strahlungsbereich an. Diese Übergänge verlaufen fließend. Die Röntgenfluoreszenzanalyse bildet ein Messverfahren basierend auf der Röntgenfluoreszenz, dessen Vorteil in einer qualitativen sowie quantitativen zerstörungsfreien Analyse der Probe liegt. Währenddessen wird eine für dieses Material kennzeichnende sekundäre Röntgenstrahlung nach der Anregung mit hochenergetischer Strahlung von einem Material emittiert. Die Bindungselektronen werden bei einem Strahlungsbeschuss aus der Elektronenhülle ausgestoßen, das Molekül wird ionisiert. Elektronen aus niedrigeren Energieniveaus werden aufgrund einer höheren Energie ebenso auf ein höheres Niveau angehoben. Für die Moleküle ist der beschriebene angeregte Zustand energetisch von Nachteil, die Elektronen fallen dementsprechend aus den äußeren Schalen zurück in die Zwischenräume der inneren Schalen. Bei diesem Vorgang erfolgt die Freisetzung von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung. Sowohl die Ionisierungsenergien, die zur Anregung der Elektronen benötigt werden als auch die emittierte Strahlung bilden diskrete, für ein Element charakteristische Energiesprünge. Die Durchführung der qualitativen Analyse verläuft durch die Detektion der Strahlung einer diskreten Wellenlänge und Energie sowie entsprechenden Zuordnung des Elements. Aufgrund der Bestimmung der Strahlungsintensität  $I$  kann eine quantitative Analyse gewährleistet werden [104].

## 3.3 Zündverhalten

Um die Zündtemperatur zu ermitteln, wurde ein Laborzündofen eingesetzt. Eine verhältnismäßig schnelle Bestimmung der Zündwilligkeit eines staubförmigen Brennstoffes wurde aufgrund der Untersuchungen am Zündofen des IEVB ermöglicht. Hinsichtlich der Bestimmung der kinetischen Eigenschaften eines Brennstoffes stellt die Zündwilligkeit einen bedeutsamen Parameter dar.

Der in Abbildung 3.3 dargestellte Zündofen des IEVB besteht aus einem beheizten zylindrischen Ofen in waagerechter Form, in den eine Probe des zu untersuchenden

Brennstoffs über einen Druckimpuls, durchblasende Bewegungen, eingeführt wurde. Die Zündung der eingeblasenen Probe erfolgt durch die Strahlungswärme der heißen Ofenwände. Über einen optischen Sensor wird diese Zündung erfasst, zudem wird die zwischen dem Druckimpuls und der Zündung vergangene Zeitspanne gemessen, die als Zündverzögerung bezeichnet wird. Die Einblasgeschwindigkeit beläuft sich auf 20 m/s. Der Sauerstoffgehalt bei den Standarduntersuchungen beträgt 21 Vol.-% (Luft) bzw. 10,5 Vol.-% (Luft-Stickstoff-Gemisch). Dieser Versuch wurde bei unterschiedlichen Ofentemperaturen durchgeführt, wobei die Ofentemperatur über die Zündverzögerung aufgetragen wird. Die bei der Zündung in der Luftatmosphäre nach einer Zündverzögerung von 150 ms eintretende Ofentemperatur wird als charakteristische Zündtemperatur  $T_{Z150}$  gewählt.

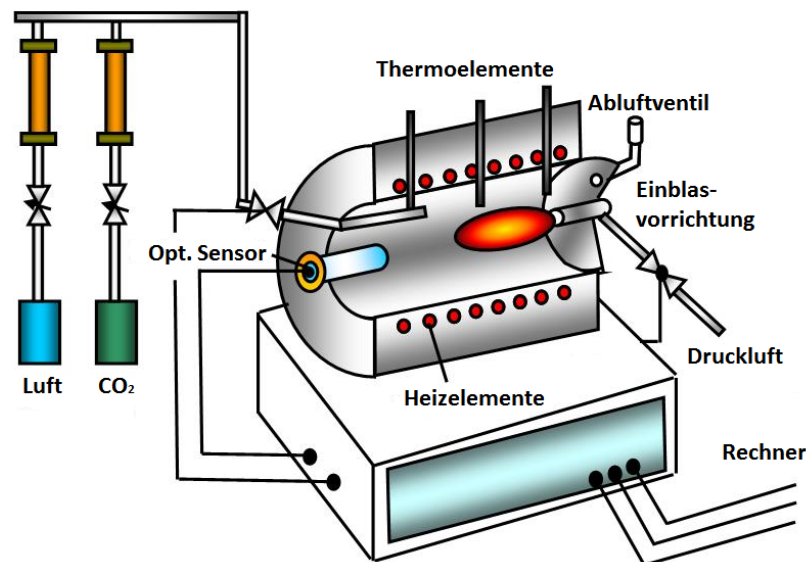


Abbildung 3.3: Prinzipieller Aufbau des Zündreaktors

## 3.4 Verschlackungsreaktor

Eine Untersuchung der Ablagerungsproben von Biomassen, Kohlen, Kohlemischungen, Biomassen-Kohle-Mischungen sowie Ersatzbrennstoffen unter festgelegten Bedingungen ist zur Analyse des Verhaltens der Verschlackung und der Tendenz zur Bildung von Ablagerungen in technischen Feuerungen unabdingbar. Zur Bestimmung der Verschlackungsneigung der hier verwendeten Biomassen wurde die Verbrennung der Biomassen

sen in verschiedenen Temperaturbereichen am Verschlackungsreaktor beobachtet und zusätzlich Ablagerungsversuche durchgeführt. Dabei stand die Ermittlung der Ablagerungseigenschaft der Biomassen im Mittelpunkt. Sowohl die Ablagerungsgeschwindigkeit als auch die Struktur der Ablagerungen wurden dazu untersucht [18, 84, 107, 137].

Mit dem in Abbildung 3.4 dargestellten Verschlackungsreaktor wurden die Verbrennungs- und Verschlackungsuntersuchungen durchgeführt. In den Verschlackungsreaktor - als einen besonderen Reaktor - wurden entweder ungekühlte oder gekühlte Sonden in unterschiedlichen Abständen (Verweilzeiten) zum Brenner eingesetzt. Auf diesen Sonden lagerte sich die bei der Verbrennung gebildete Asche ab. Anschließend wurden diese Aschebeläge sowohl physikalisch als auch stofflich und mineralogisch untersucht. Die staubförmige Biomasse wurde dem Brenner pneumatisch mit Transportluft zugeführt, die beim Durchströmen des Reaktors niederbrennt [18, 84, 107, 137].

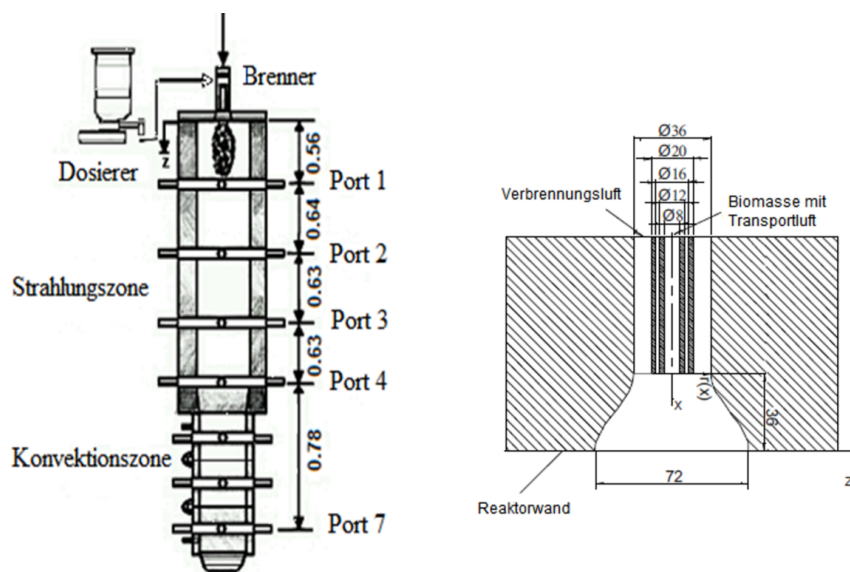


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Verschlackungsreaktors

Der Ofen bildet den wesentlichen Teil der Anlage, der sich aus einem Abschnitt mit hoher Temperatur, dem Strahlungsteil, und einem Abschnitt mit geringer Temperatur, dem konvektiven Teil, zusammensetzt. Der Strahlungsteil enthält Heizelemente und besitzt einen inneren Durchmesser von 300 mm. Dadurch lässt sich dessen Wandtemperatur auf einen gewünschten Temperaturwert von bis zu 1100 °C zum Ausgleich der Wärmeverluste sowie zur Stabilisation der Flamme elektrisch einstellen. In verschiede-

nen Abständen enthält die Brennkammer einige Öffnungen (hier werden die Messöffnungen als Ports bezeichnet) für Messungen. Im Strahlungsbereich befinden sich die Ports 1 bis 4, die Ports 5 bis 7 liegen dagegen im Konvektionsbereich. Entlang der Brennkammer wurden die besonderen Sonden zur Messung der Abgaszusammensetzung, -temperatur und Entnahme der Partikel (Abbrandbestimmung, XRD-Analyse, flammenphotometrische Untersuchungen) eingesetzt. An der Brennkammer befinden sich folgende Messpunkte:

- Port 1 (0,56 m) – Anfangspunkt der Flamme
- Port 2 (1,2 m) – Mittelpunkt der Flamme
- Port 3 (1,83 m) – Endpunkt der Flamme
- Port 4 (2,46 m) – Endpunkt der Strahlungszone
- Port 7 (3,24 m) – Ausgang des Reaktors

Die Konfiguration des für die Biomassefeuerung verwendeten Brenners wird in Abbildung 3.4 (rechts) dargestellt. Dieser verfügt über eine zentrale Einspritzleitung zur Erleichterung einer problemlosen Brennstoffversorgung. Um das Polynom  $r(x) = 18 + 0,0414664x^2 - 0,0007716x^3$  formt sich der Brennerstein, wobei der Austrittsdurchmesser (72 mm) verglichen mit dem Einlassdurchmesser (36 mm) doppelt so groß ist [18, 137]. Die betrachteten Flammen wiesen als unverdrallte Flammen eine Feuerungsleistung von ungefähr 15 kW auf. Bezüglich der durchgeführten Versuche wurde eine Wandtemperatur von 1100 °C und Luftzahlen zwischen  $\lambda = 1,2 \div 1,3$  verwendet, während bei der zweiten Versuchseinstellung zur Verringerung der Verschlackungsneigung der Flugasche eine Wandtemperatur von 900 °C und Luftzahlen zwischen  $\lambda = 1,8 \div 1,9$  eingestellt wurden. Dabei wurden zwei Flammen je Biomasse erzeugt. Der K-tron Brennstoffförderer wurde zur Förderung des Brennstoffes in die Brennkammer eingesetzt. Durch den K-tron Brennstoffförderer wird eine Zufuhrate mit einer Genauigkeit von 4 % zwischen 1 kg/h und 7 kg/h ermöglicht. Die Brennstoffe wurden in den Untersuchungen mithilfe eines Schneckenfördersystems mit Transportluft zu den Brennkammern befördert. Hier erfolgte der Einsatz eines Doppelschneckenauslaufs. Der pulverisierte Brennstoff wurde durch den Schneckenförderer zu einem Injektor transportiert. Dort wurde der Brennstoff pneumatisch zum Brenner befördert. Die Transportluftgeschwindigkeiten wurden in den Versuchen auf  $30 \div 40$  m/s, die Verbrennungsluftgeschwindigkeiten auf  $3 \div 6$  m/s ausgerichtet [107, 137].



Abbildung 3.5: Oberer und unterer Teil des Verschlackungsreaktors [13]

#### Abgasmessungen

Die Durchführung der Abgasmessungen erfolgte an unterschiedlichen Punkten in der Flamme (den Ports 1 bis 4) und am Ausgang. Für diese Messung wurde die Abgassonde eingesetzt, die durch die Portöffnung während der Messphase geführt wurde. Die Sonde weist eine Öffnung mit ca. 6 mm Durchmesser auf. Das Ende der Sonde befindet sich nicht im Reaktor und wird an einen beheizten Schlauch angeschlossen. Das Abgas gelangte beim Verbrennungsvorgang aus dem Reaktor in die Öffnung der Sonde und lief durch den Schlauch in die Messstelle.

Die Abgaskomponenten  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $NO_x$ , die durch die Verbrennung entstanden, wurden anhand von paramagnetischen (Sauerstoff – Analysator Magnos26) sowie infrarot Sensoren (Infrarot – Photometer Uras26) untersucht. Pro Messkomponente wies jeder Analysator einen physikalischen Messbereich auf. Ein Teil dieses physikalischen Messbereichs ließ sich aufgrund einer Konfiguration vor Ort in Form eines zweiten



Messbereichs auf den Stromausgang abbilden. Durch die Angaben des geringsten und des größten Messbereichs wurden die zulässigen Grenzen der Messbereiche der jeweiligen Analysatoren gekennzeichnet. Anhand eines Gasanalysators ließen sich insgesamt maximal fünf Messkomponenten analysieren [26, 106, 109].

#### Flugaschenentnahme

Die Entnahme der Flugasche verlief durch zwei verschiedene Prozesse. Die Ascheproben wurden bei Untersuchungen aus den vier unterschiedlichen Ports (verschiedene Punkte an der Flamme) sowie aus dem Aschebehälter entnommen. Diesbezüglich wurde eine speziell vorbereitete, einen kleinen Zyklon enthaltende Aschesonde eingesetzt. Abbildung 3.6 zeigt zwei Kühlwassereinrichtungen, die sich wie bei der Abgassonde auf der Aschesonde befinden. Mit diesen Einrichtungen wird die Wasserzufuhr und -abfuhr reguliert. Auf der Sonde befindet sich ein kleiner Zyklon. Durch die entsprechende Portöffnung wurde diese Sonde in den Reaktor hineingelegt. Der Zyklon befand sich im äußeren, nicht in dem im Reaktor liegenden Teil der Sonde. Auf dem Zyklon wurde ein Schlauch befestigt, der sowohl das Abgas als auch die pulverartige Asche vakuumartig mit einem Druck von ca. 4 bar durch das Loch mit einem Durchmesser von ca. 8 mm in die Sonde zog. Der Strom der Aschepartikel und des Abgases verlief entlang der Sonde in den Zyklon. Die Aschepartikel setzten sich während des Strömungsvorgangs aufgrund ihres Gewichtes ab. Die Abgase wurden durch das Vakuum herausgezogen. Mit der nach diesem Verfahren entnommenen Asche konnten der Ausbrandanteil bzw. der Glühverlust, der Alkaligehalt und die Mineralien berechnet werden.



Abbildung 3.6: Der in den Untersuchungen verwendete Ascheentnahmesonde

#### Temperaturmessungen

Wie bereits erwähnt wurde der Verschlackungsreaktor elektrisch durch vier Heizelemente beheizt. Bei den Untersuchungen betrug die Wandtemperatur 1100 °C und 900 °C. Unter dem Einsatz eines Absaugpyrometers (Messbereich 900 – 1300 °C), der in Abbildung 3.7 zusehen ist, wurden die Flammentemperaturen in festgelegten Abständen an verschiedenen Ports in der Brennkammer mit einer Messgenauigkeit um  $\pm 25$  °C ermittelt.

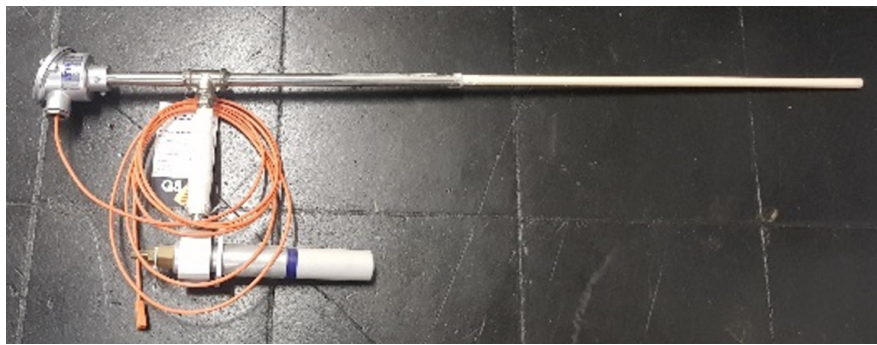


Abbildung 3.7: Der in den Untersuchungen verwendete Absaugpyrometer

#### Ablagerungsuntersuchungen

Zur Untersuchung der Verschlackungsneigung der Biomassen wurden die ungekühlten sowie die luftgekühlten keramischen und wassergekühlten metallischen Ablagerungs-sonden im Messpunkt Port-3 des Reaktors eingeführt und dort über eine Dauer von zwei Stunden belassen. Die Ablagerungs-sonden wurden zur Untersuchung des Holzstaubs aufgrund seines niedrigen Aschegehalts über acht Stunden im Reaktor gelagert. Der Messpunkt Port-3 liegt in einem Abstand von 1,83 m vom Brenner entfernt. Die Partikel-Verweilzeit entspricht an diesem Punkt etwa 4,2 Sekunden (basierend auf CFD-Berechnungen) [18]. Das Ablagerungsrohr verfügte über ein Außendurchmesser von 22 mm sowie ein Innendurchmesser von 16 mm. Die Rohrlänge entspricht dem Innendurchmesser des Reaktors mit einem Wert von 300 mm. Die vereinten Ablagerungen wurden nach den Untersuchungen gewogen. Weiterhin wurde die Ablagerungs-sonde auf eine festgelegte Länge gekürzt, in Harz gelegt, poliert und zudem mit dem Rasterelektronenmikroskop analysiert. Die Identifikation der Hauptbestandteile der Aschen erfolgte neben dieser Analyse ebenfalls [107, 137].

### Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenanalyse (SEM/EDX)

Von den Ascheablagerungen wurden Proben hinsichtlich der Ringe entnommen und nach den Probenahmen in Harz eingebettet. Zusätzlich wurden die Proben zur Untersuchung mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde mit einem Querschliff versehen. Die Untersuchungen mit der Mikrosonde bzw. dem Rasterelektronenmikroskop erfolgte im Institut für Endlagerforschung der TU Clausthal (IELF) mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde Cameca SX 100 (siehe Abbildung 3.8). Bei dieser Analyse werden werden in einem Elektronenmikroskop gebundene Elektronen aufgrund der eingestrahlenen Primärelektronen aus inneren Energieniveaus der Probenatome freigesetzt. Die Besetzung der freien Zustände kann durch Elektronen aus äußeren Energieniveaus erfolgen. Die freiwerdende Energie kann in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben werden. Dabei ist diese Röntgenstrahlung für jedes Element sowie für die involvierten Energieniveaus kennzeichnend (charakteristische Röntgenstrahlung). Mit vier wellenlängendispersiven Spektrometern wird die Detektion der Röntgenstrahlung durchgeführt (WDS), die verschiedenen Kristalle aufweisen. Zusätzlich verfügt die Elektronenstrahl-Mikrosonde über ein energiedispersives System (EDX). Die quantitative Bestimmung der Morphologie eines Partikels sowie der Materialzusammensetzung eines Punktes oder eines Bereichs und auch die Durchführung orts aufgelöster Messungen (EDX-Mapping) kann mithilfe des SEM/EDX durchgeführt werden. Rückschlüsse auf das entsprechende Mineral können durch die Auswertung der Elementzusammensetzung eines Partikels gezogen werden. Wenn die untersuchten Partikel eine kritische Größe unterschreiten, die Norm ist vom verwendeten Analysegerät abhängig, so wird bei der Analyse ihre Umgebung durch den Elektronenstrahl ebenfalls angeregt. Dadurch kann eine Verfälschung des empfangenen EDX-Signals entstehen. Auch besteht die Möglichkeit, dass das untersuchte Mineral von einem weiteren Mineral umkrustet ist, wodurch das EDX-Signal ebenso verfälscht werden kann [9, 65, 125].



Abbildung 3.8: Rasterelektronenmikroskop - CAMECA SX100 vom Institut für Endlagerforschung der TU Clausthal (IELF)

Tabelle 3.2: Technische Daten des Rasterelektronenmikroskops

Anregung:	40 kV, Wolfram-Filament
Spektrometer:	4 x vertikal und PGT-EDS (N <sub>2</sub> -Kühlung)
Zähler:	4 x Ar/Me-Durchflusszähler (WDS), Si-(Li)-Halbleiter (EDS, N <sub>2</sub> -Kühlung; Auflösung 138 eV)
Optik (WDS):	TAP, PET, PC1, PC2 (erweiterter $\theta$ -Bereich für OKa auf TLAP); LiF, PET (wechselbarer Detektor-Schlitz für höhere spektrale Auflösung); LLiF, LPET (großflächige Kristalle); TAP, PC0, PC1, PC3
Elementbereich:	B (PC3) – U (LIF)
Optisches Mikroskop:	Aufficht und Durchlicht mit Polarisator und CCD-Kamera; Vergrößerung 400 x (fixiert)
Instrumentsoftware:	Peak-Sight (WDS, PC/WinXP), IdFix (EDS)

## 3.5 Bestimmung von Alkalien

Das hauptsächliche Ziel der Untersuchung war bestand bezüglich der Bestimmung der Alkaligehalte und die Erdalkaligehalte in den Biomassen und deren Flugaschen. Dazu

wurden die Proben zuerst mithilfe von Mikrowellentechnologie aufgeschlossen und im Anschluss anhand des Flammenphotometers BWB XP der Firma BWB Technologies (siehe Abbildung 3.9 rechts) analysiert. Eine gleichzeitige Detektion von Natrium, Kalium und Calcium wurde dadurch ermöglicht.

Zur Durchführung einer Untersuchung auf Alkaligehalte werden in der Analytik unterschiedliche spektroskopische Verfahren eingesetzt. Der Begriff Spektroskopie (analog: Spektrometrie) stellt eine Sammelbezeichnung für Analyseverfahren dar, die Strahlung aufspalten und darauffolgend mit einem Spektrometer detektieren. Die Zerlegung erfolgt abhängig vom Verfahren nach vielfältigen Attributen, wie der Wellenlänge, Energie oder Masse. Es entwickelt sich eine Bandbreite an Strahlung (Spektrum) mit verschiedenen Wellenlängen, Masse etc., und mit entsprechend unterschiedlich starker Ausprägung bzw. Häufigkeit (Intensität). Somit bildet das Spektrum eine Funktion der Intensität. Hierbei lässt sich zwischen kontinuierlichen und diskreten (Linienspektrum) Spektren differenzieren. Die Art der Probe sowie die Zielsetzung der Untersuchung bedingt das schlussendlich eingesetzte spektroskopische Verfahren. Zur Messung der Alkalien hat sich eine Vielzahl von Verfahren etabliert, beispielsweise werden massenspektroskopische und atom-spektrometrische Messgeräte häufig eingesetzt [104, 117].

Das atomspektrometrische Verfahren schließt auch das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Verfahren der Flammen-Atomemissionsspektroskopie (F-AES, Flammenphotometrie) mit ein. Die flüssige Probe wird bei der Flammenphotometrie in die Mischkammer über einen Zerstäuber gesprüht. Dort wird sie mit dem Brenngas und mit dem Oxidationsmittel vermischt. Danach wird das Aerosol in die Brennkammer aus der Mischkammer geführt, in der das Brenngas verbrennt. Die bei diesem Prozess freigesetzte Wärmeenergie verdampft und dissoziiert das Lösungsmittel und die Probenpartikel. Die Valenzelektronen werden in den nun ionisierten Probenpartikeln durch die thermische Energie aktiviert, wobei die Elektronen auf ein höheres energetisches Level gebracht werden. Dadurch sind lediglich diskrete Energiesprünge, die für das entsprechende Element charakteristisch (Ionisierungsenergien) sind, möglich. Die Freisetzung der Energie erfolgt beim Rückfall auf das ursprüngliche Energieniveau in Form von Strahlung. Jedes Element weist einmalige, aus den charakteristischen Ionisierungsenergien resultierende Spektrallinien auf. Außerdem ist ein Sichtfenster in der Brennkammer auf Höhe der Flamme eingebaut, hinter dem sich ein Monochromator befindet. Dessen Funktion besteht im Filtern und Durchlassen der Strahlung aus der polychromatischen Strahlung mit einer zu einem spezifischen Element passenden Wellenlänge.

Zudem wird die weitere Strahlung reflektiert. Im Anschluss kann die Strahlungsleistung am Detektor erfasst werden. Die Proben werden in der Massenspektroskopie nun auf die beschriebene Weise ionisiert. Die Ionen werden dabei jedoch selbst gemessen und nicht die von ihnen ausgehende elektromagnetische Strahlung. Dafür werden die Ionen in einem elektrischen Feld (Analysator) beschleunigt und ablenkt. Entsprechend ihrer Ladungszahl  $q$  und Masse  $m$  werden die jeweiligen Ionen unterschiedlich schnell beschleunigt. Der Ionenstrahl wird demzufolge bezüglich des Verhältnisses  $m/q$  in mehrere Ionenbündel zur Detektion aufgeteilt [68, 117].

#### 3.5.1 Aufschluss mittels Mikrowellentechnologie

Zur Untersuchung der Proben mithilfe der Flammenphotometrie war es erforderlich, diese zuerst aufzuschließen. Die teilweise schwerlöslichen Substanzen wurden bei einem Aufschluss in einer Probe mit unterschiedlichen Aufschlussmitteln in löslichere Substanzen überführt. In der analytischen Chemie stehen zur Durchführung eines Aufschlusses mehrere Verfahren zur Auswahl. Beispielsweise ist die Schmelzung der Probe mit Zuschlagstoffen möglich, wobei eine Umwandlung der Analysesubstanz in der Schmelze aufgrund der Reduktions-Oxidations-Reaktionen durchgeführt wird. Derartige Verfahren werden als Schmelzaufschluss bezeichnet. Die Probe wird bei nass-chemischen Aufschlüssen mit flüssigen Aufschlussmitteln versetzt. Diesbezüglich kann zwischen offenen (Umgebungsdruck) und geschlossenen Methoden differenziert werden. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit und kann entweder konvektiv oder durch Mikrowellen erzielt werden. Mikrowellen als elektromagnetische Strahlung mit einem Frequenzbereich führen zu Molekülanregungen mit Dipol wie beispielsweise Wasser. Die daraus entstehenden dielektrischen Verluste werden in Form von Wärme freigesetzt, wodurch eine homogene und gut regulierbare Erwärmung gewährleistet werden kann. Das Mikrowellenaufschlussgerät ‚Start‘ der Firma MLS GmbH mit ergänzendem ‚Terminal 640‘ (Abbildung 3.9 links) wurde zum Aufschluss der Proben eingesetzt. Diese Laborausrüstung wurde für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt und befindet sich im Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD) der TU Clausthal.

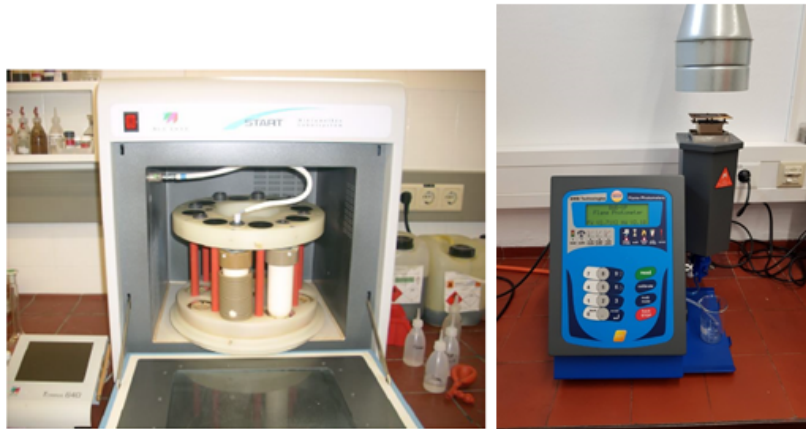
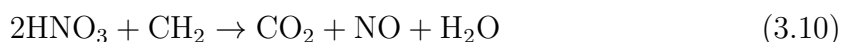


Abbildung 3.9: Mikrowellenaufschlussgerät (links) und Flammenphotometer BWB XP des Herstellers BWB Technologies (rechts)

Das Gerät verfügt über acht mikrowellendurchlässige PTFE-Probenbehälter, die eine gleichzeitige Durchführung von Aufschlüssen ermöglichen. Gegenüber den verwendeten Chemikalien und den vorliegenden Temperaturen agierte PTFE unempfindlich. Zum hohen Druckaufbau wurden die Behälter in einen stabilen Keramikbehälter platziert und verschlossen. Schäden durch zu hohe Drücke wurden aufgrund eines Überdruckventils im Deckel und einer zusätzlichen Schutzhülle aus PEEK (mit kleiner Öffnung für IR-Temperaturmessung) verhindert. Weiterhin wurde ein Thermoelement in eines der Gefäße eingeführt, dessen Signale die Grundlage für eine Anpassung der Leistung und der damit einhergehenden Temperaturänderung bilden. Die Messungen der Temperaturen der weiteren Proben mit Infrarot-Thermometern wurden nicht weiter berücksichtigt. Demnach sollten in einem Durchgang nur ähnliche Aufschlüsse durchgeführt werden, damit bei gleicher Leistung ein übereinstimmendes Temperaturprofil sichergestellt werden konnte. Ein gleichzeitiges Aufschließen der Brennstoffe und deren Aschen war dementsprechend nicht möglich. Die DIN EN ISO 16967 bildet die Norm für das Aufschlussverfahren für biogene Festbrennstoffe. Jeweils 500 mg des Brennstoffes wurden zunächst eingewogen und als Aufschlussmittel anschließend 3 mL Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 %ig), 8 mL Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ , 65 %ig) und 1 mL Flusssäure ( $\text{HF}$ , 40 %ig) hinzugegeben. Je 50 mg der Aschen wurden in einen Probenbehälter gegeben sowie 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 mL  $\text{HNO}_3$  und 2 mL  $\text{HF}$  für den Säureaufschluss. Die zulässige Toleranz beim Einwiegen beträgt 0,2 %. Die Werte wurden zur exakten Berechnung auf ein Zehntausendstel Gramm treffend abgelesen und notiert. Die Zugabe der Flusssäure erfolgte erst nach etwa fünf Minuten im Anschluss an das Abklingen der sichtbaren Reaktion nach dem Zufügen von Wasserstoffperoxid und Salpetersäure. Die

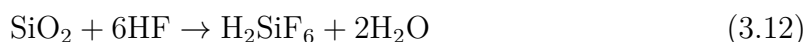
Gefäße wurden darauffolgend kurz geschwenkt, um einen Kontakt zwischen der Probe und dem Aufschlussmittel herzustellen. Durch diese Schritte wurde die Druckbelastung reduziert und dadurch unter Umständen das Auslösen der Überdruckventile verhindert, da zuvor ein Teil des entstehenden Gases bereits ausgasen konnte. Die Behälter wurden daraufhin verschlossen und in den Rotor fixiert. Nach der Verbindung des Thermoelements mit der Mikrowelle wurde am Bedienungsfeld das Heizprogramm eingestellt. Die Aschen sowie die Brennstoffe wurden auf 190 °C innerhalb von 15 Minuten linear erhitzt, im Anschluss wurde diese Temperatur über 20 Minuten konstant gehalten. Die Leistung, die dazu benötigt wurde, unterscheidet sich bei Brennstoffen und Aschen, weswegen lediglich Proben gleicher Art in den Rotor eingesetzt werden dürften. Bei der Oxidation organischer Materie durch Salpetersäure zu Kohlenstoffdioxid entstehen sowohl Stickstoffmonoxid als auch Wasser.



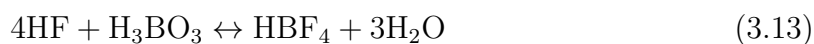
Mit einem Großteil der Elemente werden zudem leicht wasserlösliche Nitrate gebildet. Wasserstoffperoxid als ein starkes Oxidationsmittel neigt speziell im Beisein von Metallen sowie deren Verbindungen in Salzen und Oxiden dazu, in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen.



Stickoxide, die bei der Reaktion von Salpetersäure freigesetzt werden, werden zu Nitrat-Ionen durch den Sauerstoff oxidiert. Die Flusssäure wird für die Zersetzung von Silikaten eingesetzt.



Im Anschluss erfolgte die Entnahme des Rotors sowie dessen Kühlung im Abzug auf Raumtemperatur. Die Gefäße wurden nachfolgend behutsam geöffnet, wobei beachtet werden musste, keine kondensierte Probensubstanz zu verlieren. Den Biomassen werden 10 mL Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 4 %ig) zugeführt sowie 20 mL Borsäure und 10 mL deionisiertes Wasser bei den Aschen. Die Proben wurden in einem zweiten Durchgang schnell ( $\sim 5$  min) auf 150 °C im Mikrowellenaufschlussgerät erhitzt und bei dieser Temperatur über 15 min konstant gehalten, wobei das freie Fluorid komplexiert wird.





Dadurch bildete sich Tetrafluoroborsäure, die in Hydroniumionen sowie Tetrafluoroborationen dissoziierte. Die Aufschlusslösungen wurden nach einem erneuten Abkühlen auf Raumtemperatur in einen 100 mL PTFE-Messkolben gegeben. Im Anschluss an die gründliche Reinigung der Aufschlussgefäße mit deionisiertem Wasser wurden diese Lösungen ebenso in den Messkolben überführt. Um mögliche vorhandene Verunreinigungen bei der nachfolgenden Analyse berücksichtigen zu können, wurde eine Leerwertprobe angefertigt, die allein die verwendeten Lösungen einbezog [48, 83, 104].

### 3.5.2 Flammenphotometrie

Die Abbildung 3.9 (rechts) zeigt Flammenphotometer BWB XP des Herstellers BWB Technologies, mit dem qualitative sowie quantitative Messungen der Elemente Natrium, Calcium, Kalium, Barium und Lithium durchgeführt werden können. Die LOQ-Werte (Limit of quantification) der relevanten Elemente betragen 0,1 ppm für Natrium, 0,05 ppm für Kalium und 1 ppm für Calcium. Für diese dargestellten Elemente wurde die gemeinsame Obergrenze des Messbereichs mit 1000 ppm angesetzt. Vor der Durchführung der Messungen musste das Gerät sowohl gewartet als auch kalibriert werden. Bei der Wartung erfolgte die Prüfung aller Schläuche und Dichtungen auf Leckagen sowie die Reinigung der für die Messung relevanten Bauteile mit der beiliegenden Reinigungslösung. Nachdem die Luft durch den Zerstäuber geführt wurde, verlaufen Propan gas mit einer Durchflussrate von 0,4 L/min und Luft durch zwei Schläuche in die Mischkammer. Das Luft-Brennstoff-Verhältnis ließ sich über einen Drehknopf einstellen, wodurch die Flammenhöhe und -temperatur vorgegeben wurde.

Mit einer Durchflussrate zwischen 3,5 und 5 mL/min wurde die Probe in den Zerstäuber eingefügt. Zudem musste das Flammenphotometer vor der Kalibrierung über eine Zeitspanne von 20 – 30 Minuten im Leerlauf aufgeheizt werden. Weiterhin wurde deionisiertes Wasser im Leerlaufbetrieb angesaugt. Bei der Durchführung einer Mehrpunktkalibrierung mit drei unterschiedlichen Standardlösungen lagen die drei Elemente Na, K und Ca bei den Lösungen in jeweils verschiedene Konzentration vor. Für jedes Element wurden von BWB Technologies Standardlösungen mit 10.000 ppm bereitgestellt, die entsprechend verdünnt werden mussten. Für den ersten Versuchsdurchgang wurden die Konzentrationen an die Ergebnisse der aufgeführten RFA zur Durchführung einer möglichst exakten Kalibrierung an die erwartenden Ergebnisse angepasst. Die Messungen der Proben aus den Laboraschen und Brennstoffen führten dazu, dass

die Konzentrationen in den Standardlösungen korrigiert wurden. Es wurden nun Standardlösungen mit niedrigeren Konzentrationen (Durchgang 2) an den Brennkammeraschen und den Flugaschen verwendet.

Anschließend wurden die Messungen an der Kalibrierung durchgeführt, wofür in einen Probebecher 15 mL einer Probe gegeben und in den Zerstäuber über den Ansaugschlauch geführt wurde. Die Substanzen wurden von dort aus als Aerosol in die Mischkammer, die in den Brenner verläuft, geblasen. Die Spezies wurden in der Flamme des Brenners angeregt, zudem erfolgt eine Emission von Strahlung beim Rückfall in die Grundposition. Die nicht mit dem Abgas aus dem Schornstein entweichenden Bestandteile der Probe wurden in einem Tropfbecher aufgefangen. Auf Höhe der Flamme am Schornstein befindet sich ein Fenster, hinter dem die Sensoreinheit liegt. Weiterhin erfolgt die Messung der Strahlungsleistung der Spektrallinien von Natrium, Kalium sowie Calcium. Die detektierten Wellenlängen betrugen für Calcium 622 nm, was dem Calciumhydroxidband entspricht, für Kalium 766 nm und für Natrium 589 nm [110]. Zwei Messungen wurden je Probe vorgenommen, zudem wurde deionisiertes Wasser vor der Untersuchung der nächsten Probe angesaugt, um einer Verunreinigung durch Reste der vorherigen Probe auszuschließen. Die Standardlösungen wurden regelmäßig zur Überprüfung der Kalibrierung gemessen. Wiesen diese größere Abweichungen auf, wurden vorherige Messungen verworfen und eine neue Messreihe im Anschluss an eine wiederholte Kalibrierung begonnen. Aufgrund der Messung der Leerwertprobe wurde ersichtlich, dass eine Verunreinigung, bedingt durch die Geräte oder die Laboratmosphäre, nicht signifikant war [104].

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Korngrößenverteilung

Die Verteilung der Korngrößen wirkt sich maßgeblich auf das Zünd- und Verbrennungsverhalten sowie auf die Merkmale des Ausgangsmaterials in Staubfeuerungsanlagen aus. Die Proben zu den Untersuchungen wurden entweder einsatzfähig geliefert oder anhand von Schneidmühlen auf die erforderliche Korngröße ( $< 0,5$  mm) aufgemahlen. Demzufolge zeigt Abbildung 4.1 die Korngrößenverteilungen ausgewählter staubförmiger Biomassen.

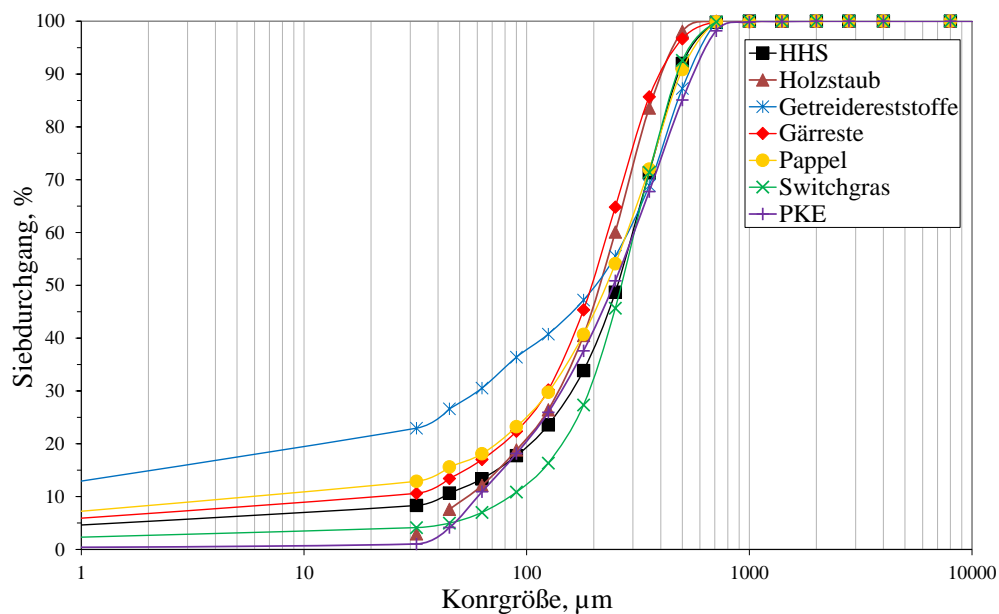


Abbildung 4.1: Korngrößenverteilung der ausgewählten Biomassen

Die Korngrößenverteilung wurde nach DIN 66165 bei der sog. Siebanalyse bestimmt. Neben dieser Analyse können die Partikelgrößen auch bei den weiteren Methoden der Partikelgrößenbestimmung sowie die Trocken- und Nassdispergierer (Laserbeugung),

die dynamische Bildanalyse und die computergesteuerte Rasterelektronenmikroskopie (CCSEM) bestimmt werden. Die Laserbeugung ist eine sichere und geeignete Streulichtmessmethode für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung. Mit dieser Analyse ist es möglich, die Partikelgrößenverteilungen gezielt zu bestimmen. Die Messung erfolgt mit der Winkelabhängigkeit der Reichweite von gestreutem Licht eines Laserstrahls, der eine fein verteilte Partikelprobe durchdringt. Zudem wird eine dynamische Bildanalyse durchgeführt. Dabei erfasst die Kamera das Messvolumen der gleichmäßig strömenden Partikel und die tatsächliche Form und die Größenverteilung aus verschiedenen Perspektiven [111]. Die computergesteuerte Rasterelektronenmikroskopie kombiniert drei computergesteuerte Analysewerkzeuge: das Rasterelektronenmikroskop, den spektrometrischen Röntgenanalysator und den digitalen Scangenerator für die Bildverarbeitung, um ein Sichtbild zu erzeugen und die Merkmale der Partikelchemie zu bestimmen.

Die nach DIN 66145 abgeleiteten *Rosin, Rammler, Sperling, Bennet (RRSB)* Kennzahlen werden in Tabelle 4.1 aufgezeigt. Für den Formfaktor  $f_{\text{Hey}}$  wurde nach Heywood 1,0 (Kreisform für den Teilchen) gewählt. Alle Biomassen weisen mit Ausnahme der Biomassen PKE und Getreidereststoffe Ähnlichkeiten an Korngrößenverteilungen auf. Zudem kann hinsichtlich der zerkleinerten Biomassen festgestellt werden, dass die Getreidereststoffe eine umfangreichere Korngrößenverteilung, mit einem größeren Anteil an feinen und PKE an größeren Partikeln, enthalten. Alle übrigen unten aufgeführten Biomassen verfügen über die Ähnlichkeiten in ihre Korngrößenverteilung.

Tabelle 4.1: Charakteristische RRSB-Kennzahlen

Biomasse	RRSB-Feinheitsparameter				
	D, %	do $\mu\text{m}$	n, -	$f_{\text{Hey}}$ , -	Sv, $\text{m}^2/\text{cm}^3$
HSS	63,2	271	1,3227	1,0	0,066
Holzstaub	63,2	242,7	1,6357	1,0	0,055
Pappel	63,2	234,7	1,2099	1,0	0,095
Switchgras	63,2	298,3	1,6325	1,0	0,038
PKE	63,2	317,4	1,6008	1,0	0,044
Getreidereststoffe	63,2	213,3	0,8574	1,0	0,248
Gärreste	63,2	214,1	1,3422	1,0	0,083

## 4.2 Analytische Ergebnisse

### Brennstoffanalyse

Die Biomassen, die sich in verschiedenen Gruppen gliedern, wurden hinsichtlich ihrer chemischen und kalorischen Eigenschaften analysiert. In Tabelle 4.2 werden die Ergebnisse der Kurzanalyse sowie die elementare Zusammensetzung jeder einzelnen Biomasse dargestellt. Alle untersuchten Biomassen weisen durchweg einen hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen auf, wodurch lediglich ein niedriger fixer Kohlenstoffanteil zurückbleibt. Die Ergebnisse zeigen nur geringe Unterschiede zwischen den Biomassegruppen, wohingegen der Gehalt der flüchtigen Bestandteile relativ hohe Werte aufweist. Alle untersuchten biogenen Festbrennstoffe enthalten einen hohen Flüchtigengehalt mit Werten zwischen 60,4 % (Gärreste) und 78,4 % (Holzstaub). Der niedrige Gehalt des fixen Kohlenstoffes ist hingegen auffällig, da er bei den Biomassen durchweg 15 % beträgt, während er vergleichsweise bei Kohle bei über 50 % liegt. Die Biomasse nimmt bezüglich des Wassergehalts bei Gärresten mit 14,7 % den erkennbar höchsten Wert ein, gefolgt von Pappel und Getreidereststoffen. Der geringe Aschegehalt der Biomassen ist bei Holzstaub besonders signifikant, da er nur einen Wert von 0,5 % aufweist, während er beispielsweise bei den Gärresten bei 7,3 % liegt.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Biomassen und deren Analysen

Biomasse	HSS	Holzstaub	Pappel	Switchgras	PKE	Getreidereststoffe	Gärreste
Immediatanalyse Ma.-%, i.an							
Wasser	6,59	6,71	12,4	10,4	5,80	12,1	14,7
Asche 550 °C	1,74	0,50	3,61	1,73	3,63	6,20	7,30
Flüchtige Anteil	75,5	78,4	69,7	74,6	74,3	66,2	60,4
Fixer Kohlenstoff	16,2	14,4	14,3	13,2	16,3	15,5	17,6
Elementaranalyse, Ma.-%, i.an							
C	46,5	47,5	43,5	44,3	46,1	40,3	40,0
H	5,59	5,93	5,49	5,72	6,77	5,43	4,79
S	0,03	0,06	0,03	0,04	0,21	0,18	0,24
N	0,26	0,09	0,50	0,37	2,66	2,14	1,54
Cl	0,02	0,01	0,02	0,03	0,22	0,15	0,33
O	39,3	39,2	34,4	37,5	34,6	33,5	31,1
Kalorifische Daten, MJ/kg, i.an							
Heizwert	16,95	17,32	15,26	15,78	17,40	14,82	14,20
Brennwert	18,33	18,78	16,76	17,28	19,01	16,30	15,60

Die in Abbildung 4.2 dargestellten Brenn- und Heizwerte der Biomassen sind aufgrund ihrer Zusammensetzung verglichen mit den Werten von Kohle geringer. Der Heizwert weist eine Variation auf, die aufgrund der verschiedenen Wasser- und Aschegehalte vorliegt: zwischen 14,2 MJ/kg bei den Gärresten und 17,4 MJ/kg hinsichtlich PKE. Bezüglich der wasseraschefreien Substanz liegt der Heizwert zwischen 18,24 MJ/kg beim Switchgras und 19,36 MJ/kg bei PKE. Die unterschiedlichen Heizwerte, die sich auf den waf-Zustand der Brennstoffsubstanz beziehen, basieren auf den verschiedenen hohen Anteilen der Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin.

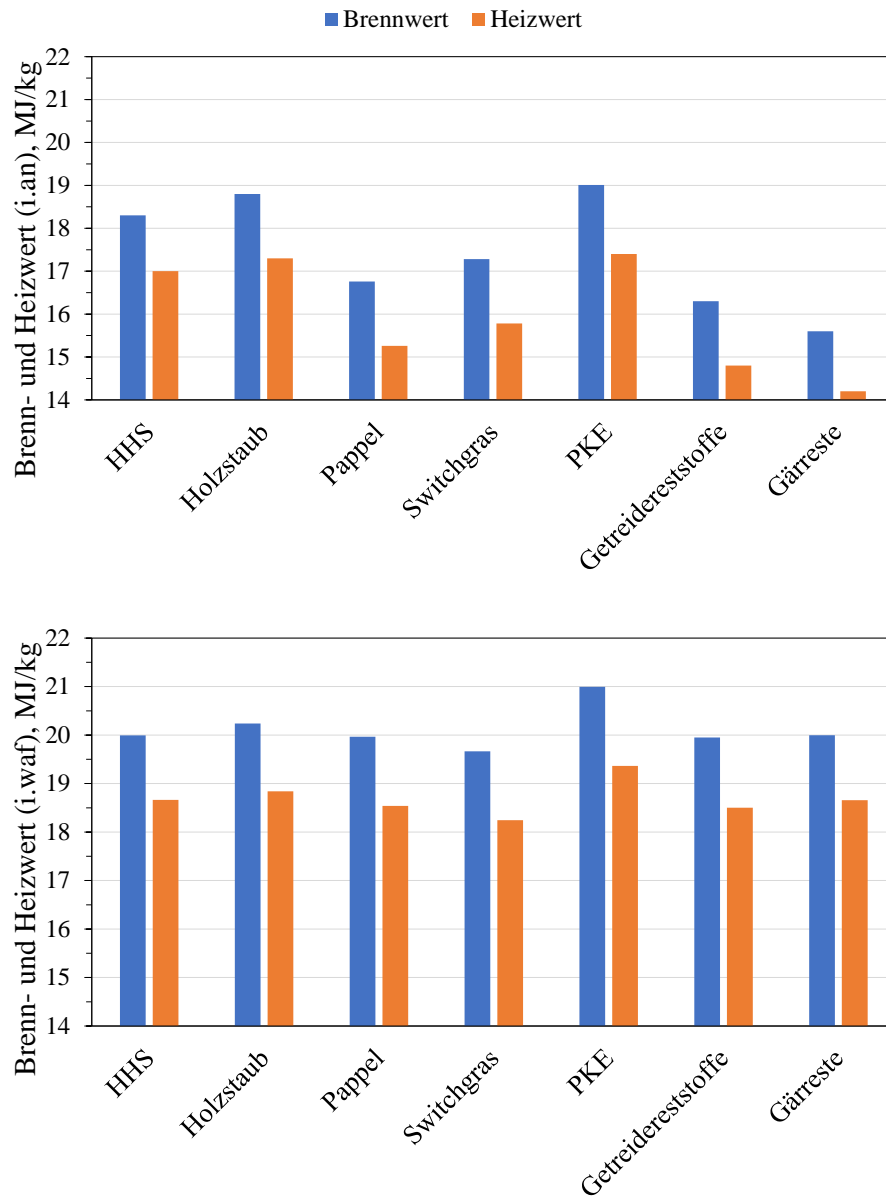


Abbildung 4.2: Kalorische Daten der Biomassen

Die jeweiligen Bestandteile der Ascheproben wurden durch die Röntgenfluoreszenzanalyse von Biomassen betrachtet. Bei der Analyse wurden die Gehalte der Elemente gemessen und anschließend als Oxid berechnet. Mit Anteilen von 75,8 % sowie 55,7 % zeigten die Laborasche der Biomassen Switchgras und Getreidereststoffe Oxide von Silizium auf. Die geringsten Anteile an Siliziumdioxid enthalten die holzartigen Biomassen Holzhackschnitzel (HHS), Holzstaub und Pappel mit 10,1 %, 7,6 % und 1,25 %. Be-

züglich des Anteils an Calciumoxid weisen die Biomassen HHS, Holzstaub und Pappel einen hohen Anteil zwischen 41,8 % und 51,8 %. Die Ergebnisse der Oxidanalyse der Laboraschen ergaben den niedrigsten Gehalt von 3,92 % Kaliumoxid für Switchgras, dagegen einen deutlich höheren Gehalt von 40,80 % Phosphoroxid für Palmkernschalen (PKE).

Tabelle 4.3: als Oxid berechnete Aschezusammensetzung (Röntgenfluoreszenzanalyse)

Biomasse	HSS	Holzstaub	Pappel	Switchgras	PKE	Getreidereststoffe	Gärreste
Röntgenfluoreszenzanalyse, Ma.-%							
SiO <sub>2</sub>	10,1	7,60	1,25	75,8	12,3	55,7	14,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,73	2,22	0,30	3,44	0,60	1,90	0,44
TiO <sub>2</sub>	0,30	0,40	-	0,47	-	0,20	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,00	4,70	1,74	2,44	0,50	2,10	5,00
MgO	4,20	6,10	4,43	1,85	13,4	2,40	6,50
CaO	50,8	41,8	59,8	6,86	7,60	6,60	18,7
Na <sub>2</sub> O	0,80	0,80	0,33	0,31	1,20	0,30	0,70
K <sub>2</sub> O	17,5	17,3	22,2	3,92	21,2	16,5	24,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,90	4,80	6,67	3,06	40,8	10,1	21,9
SO <sub>3</sub>	2,90	2,90	1,89	1,52	1,49	2,70	4,80
MnO	1,50	9,40	0,06	0,09	0,26	0,16	0,26
ZrO <sub>2</sub>	0,03	0,01	<0,01	0,08	-	0,03	-
NiO	0,03	0,10	-	-	-	-	-
Cl	0,40	0,10	0,14	0,05	0,67	1,30	-
ZnO	-	-	0,81	0,03	0,05	-	-
SrO	-	-	0,27	0,02	-	-	-
CuO	-	-	0,06	0,02	0,06	-	-
Rb <sub>2</sub> O	-	-	0,03	-	-	-	-

### Ascheschmelzverhalten

Das Schmelzverhalten der ausgewählten Biomassen wurde bestimmt, um Rückschlüsse auf ihre Verschlackungsneigung zu ziehen zu können. Die Untersuchung wurde an unter oxidierenden Bedingungen (bei 550 °C) hergestellten Aschen durchgeführt. Mithilfe der Erweichungs- ( $T_A$ ), Halbkugel- ( $T_C$ ) und Fließtemperatur ( $T_D$ ) erfolgte die Kennzeichnung des Ascheschmelzverhaltens. In Tabelle 4.4 und Abbildung 4.3 werden die Ergebnisse vergleichend gegenübergestellt.



Tabelle 4.4: Gemessene Ascheschmelztemperaturen der Biomassen

Biomasse	HSS	Holzstaub	Pappel	Switchgras	PKE	Getreidereststoffe	Gärreste
Ascheschmelztemperaturen unter oxidierenden Bedingungen (bei 550 °C)							
$T_A$	1220	1200	1320	1320	890	1060	1020
$T_C$	1240	1300	1510	1520	1100	1260	1140
$T_D$	1250	1310	1520	1570	1190	1350	1160

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass Aschen des Switchgrases und der Pappel, die im Labor hergestellt wurden, verglichen mit den Laboraschen der übrigen Biomassen bei höheren Temperaturen schmelzen. Somit ist die Erweichungstemperatur von besonderer Bedeutung, weil die Bildung von schmelzflüssigen Aschephases bei dieser Temperatur einsetzt und sich demzufolge erste Verklebungen entwickeln können. Diese Temperatur lag bei der Biomasse PKE unter 900 °C, bei den Biomassen Gärreste und Getreidereststoffe unter 1100 °C. Für HSS und Holzstaub wurden ähnliche Erweichungstemperaturen ermittelt, sie lagen bei ca. 1200 °C. Weiterhin wurde die niedrigste Erweichungstemperatur mit 890 °C bei PKE gemessen, die höchste dagegen mit 1320 °C bei der Pappel und Switchgras. Besonders müssen jedoch die in der Praxis relevanten, erheblichen Schwankungen berücksichtigt werden, die innerhalb einer Biomasseart im Ascheschmelzverhalten auftreten können.

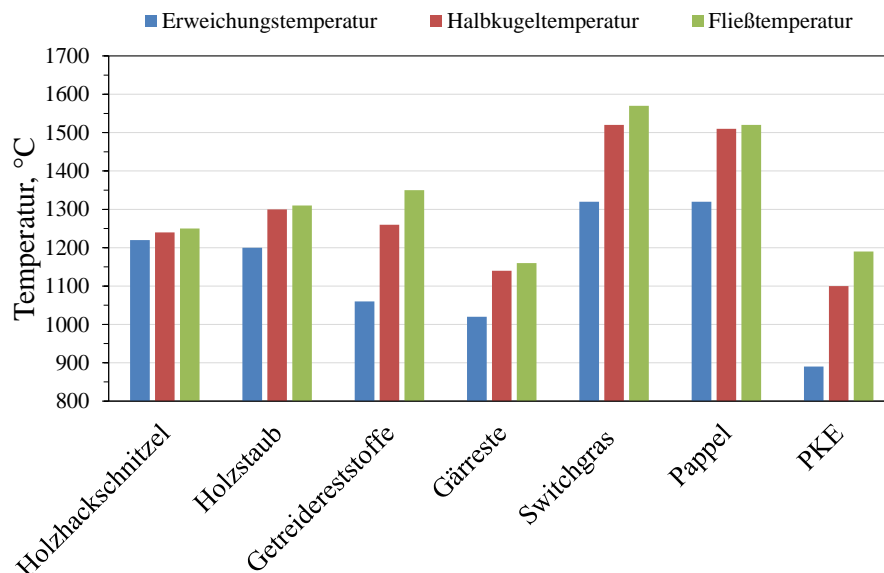


Abbildung 4.3: Ascheschmelzverhalten der Biomassen

### 4.3 Zündverhalten

Die Ermittlung der Zündtemperatur erfolgte in einem speziellen Laborzündofen. Die kennzeichnende Zündtemperatur  $T_{Z150}$  wird als diejenige Ofentemperatur angenommen, bei der nach einer Zündverzögerung von 150 ms die Zündung in Luftatmosphäre erfolgt. Der Sauerstoffgehalt beträgt bei den Standarduntersuchungen 21 Vol.-% bei der Luft bzw. 10,5 Vol.-% beim Luft-Stickstoff-Gemisch. In Abbildung 4.4 werden die Ergebnisse der Analysen aufgeführt. Hinsichtlich der Biomassen lassen sich Unterschiede in Bezug auf die Strukturzusammensetzung (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) feststellen, die beispielsweise den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen beeinflussen. Zudem werden ebenso im Hinblick auf die Geschwindigkeit der Flüchtigenfreisetzung und die Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile Unterschiede deutlich. Auswirkungen dieser Zusammenhänge auf die Zündverzugszeit wurden durch die Untersuchungen im Zündofen aufgezeigt. Eine niedrige Zündverzugszeit geht beispielsweise mit der Zündung des Brennstoff-Luft-Gemischs in der Nähe des Brenners einher. Die kennzeichnende Zündtemperatur, die bei der Zündverzögerung von 150 ms ermittelt wurde, ergab verglichen mit allen untersuchten Biomassen bei PKE mit 733 °C den höchsten Wert. Geringe Zündtemperaturen von 623 °C und 630 °C wiesen die Biomassen Gärreste und Pappel auf; etwas höhere Zündtemperaturen von 650 °C und 665 °C wurden dagegen bei Resten aus der landwirtschaftlichen Verarbeitung (Getreidereststoffe, Switchgras) ermittelt.

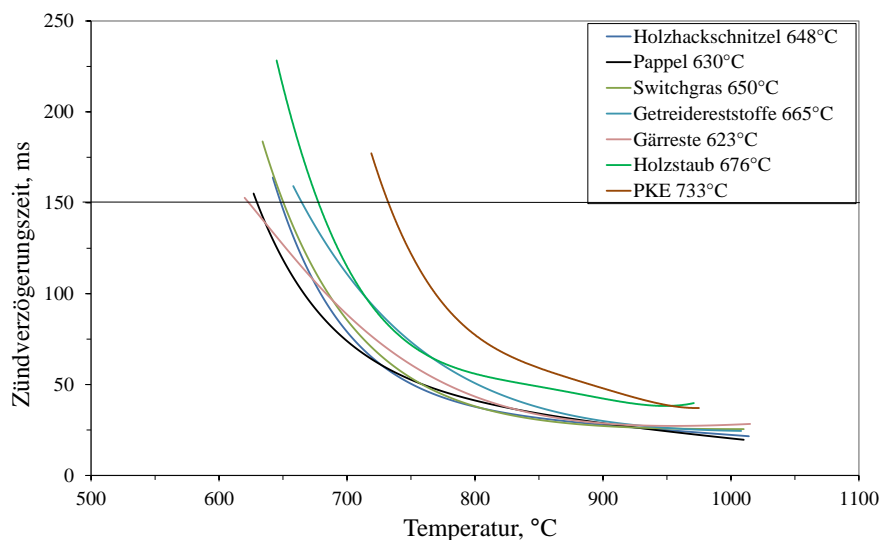


Abbildung 4.4: Zündverhalten der Biomassen

Auffallend ist, dass für alle Biomassen verglichen mit Kohle nur eine niedrigere Zündtemperatur ergab. Dieses Phänomen kann dadurch begründet werden, dass die Brennstoffe bei niedrigen Zündtemperaturen mit einigen Ausnahmen vermehrt flüchtige Bestandteile mitführen. Die flüchtigen Bestandteile von Kohle bestehen zusätzlich größtenteils aus nicht oder nur schwer entzündlichen Gasen wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  sowie Ölen und Teeren mit einem hohen Kondensationspunkt. Zum Beweis dieser Vermutung sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich.

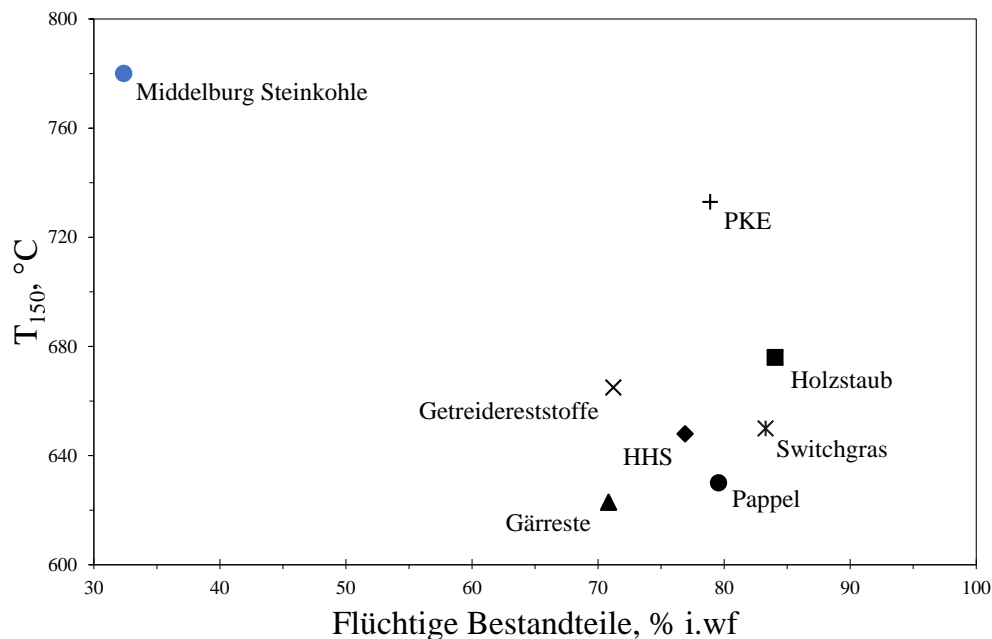


Abbildung 4.5: Zündtemperatur der Biomassen als Funktion der flüchtigen Bestandteile

## 4.4 Verschlackungsreaktoruntersuchungen

In zwei Versuchseinstellungen mit den unverdrallten Flammen von einer Feuerungsleistung mit 15 kW wurden die Biomassen untersucht. Im ersten durchgeführten Versuche wurde eine Wandtemperatur von 1100 °C und eine Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  eingerichtet. Die Wandtemperatur der zweiten Versuchseinstellung betrug 900 °C und die Luftzahl  $\lambda = 1,8$ . Für den definierten Betriebszustand (ein Versuch) zur Untersuchung des Verbrennungsverhaltens in der vertikalen Verbrennungskammer im Labormaßstab wurde wie folgt vorgegangen:

1. Die Zusammensetzung des Rauchgases wird in unterschiedlichen Abständen vom Brenner (Anschlüsse 1, 2, 3 und 4) im Strahlungsabschnitt bei voneinander abweichenden Verweilzeiten gemessen:  $O_2$ ,  $CO_2$ , CO und NO. Die Durchführung der Online-Messung der Rauchgaszusammensetzung erfolgt zudem im konvektiven Bereich am Ende der vertikalen Brennkammer in Port 7.
2. Die Gastemperatur wird in verschiedenen Abständen zum Brenner bei voneinander abweichenden Verweilzeiten im Strahlungsteil der Brennkammer mit einem Saugpyrometer ermittelt, das mit einem PtRh-Pt Thermoelement ausgestattet ist.
3. Den Flugaschepartikeln werden aus dem Rauchgasstrom Proben entnommen unter Einsatz einer Partikelentnahmesonde im Strahlungsschnitt in voneinander abweichenden Abständen zum Brenner (verschiedene Verweilzeiten), um den Partikelausbrand in Abhängigkeit von der Verweilzeit zu ermitteln.
4. Für die Ablagerungsprobe werden drei Arten von Ablagerungssonden mit einem Außendurchmesser von 22 mm verwendet, wobei als erste Ablagerungssonde eine ungekühlte Keramiksonde zum Einsatz kommt. Dadurch entspricht die Oberflächentemperatur der Keramik der Gastemperatur. Die Untersuchung der Ascheabscheidung erfolgt auf einer einfachen luftgeköhlten Keramiksonde mit einer Oberflächentemperatur von 600 °C und auf einer wassergeköhlten Metallsonde, dessen Oberflächentemperatur 115 °C beträgt. Die Regelung der Oberflächentemperatur der Depositionssonde verläuft durch ein Thermoelement vom Typ K aus NiCr-Ni. Der sich mit einem Wert von 1,83 m stromabwärts der Ofenoberwand befindende Port-3 fungiert als Standort zur Probenahme von Ascheablagerungen.

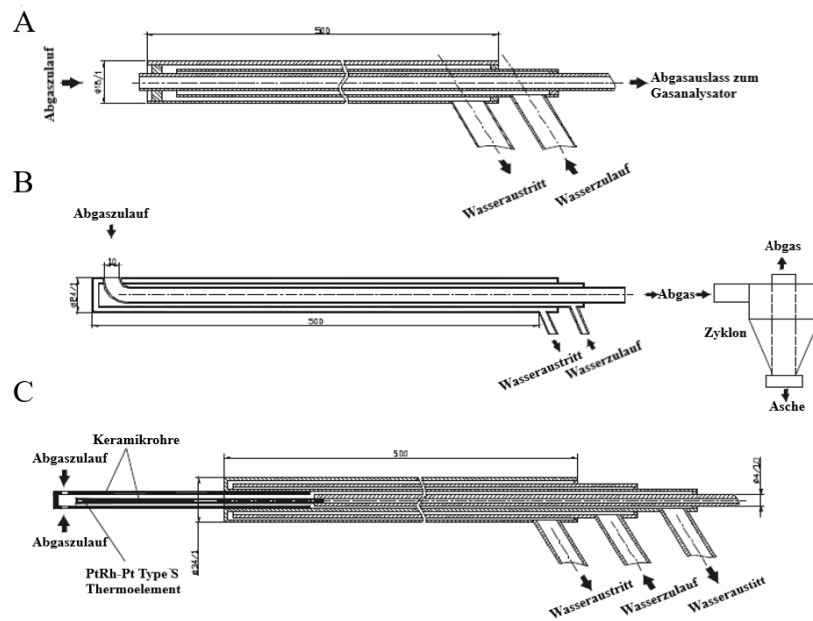


Abbildung 4.6: Geräte für Messungen in der Flamme: A - Gasentnahmesonde (Messung der Gaszusammensetzung), B - Partikelentnahmesonde (Partikelausbrand), C - Absaugpyrometer (Gastemperatur)

#### 4.4.1 Abgasmessungen

Die Ergebnisse der Abgaszusammensetzung ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $NO$ ) werden in diesem Abschnitt behandelt. Als Verbrennungsluft wurde in den Versuchen atmosphärische Luft eingesetzt. Da die Luftzahl in dem Verbrennungsprozess größer als 1 ist, enthält das Abgas den Sauerstoff. Dadurch ergeben sich bei der Messung des  $O_2$ -Anteils im Abgas unterschiedliche Werte an den Messpunkten (Ports 1-7) im Reaktor. Nach den eingerichteten Entfernungen der Ports aus dem Reaktor, wie in Kapitel 3.4 bereits beschrieben, liegt der Port-1 nahe am Verbrennungspunkt (0,56 m). Dementsprechend ist der  $O_2$ -Anteil im Port-1 verglichen mit dem weiteren Ports am größten. Die ermittelten Sauerstoffkonzentrationen (siehe Abbildung 4.7) verdeutlichen in Port-1 ergaben relativ geringe Unterschiede hinsichtlich der Zündung von Biomassen, obwohl sich die Flammen des Holzstaubes im Vergleich zu den anderen Biomassen minimal schneller entzündeten. Bei der Betrachtung weiterer Ports wies der Port-7 den niedrigsten  $O_2$ -Anteil in der gekühlten Zone des Reaktors bzw. an dessen Ausgang auf. Die Unterschiede des  $O_2$ -Anteils bei den Biomassen entlang der Reaktorlänge lassen sich durch die verschiedenen Verbrennungsgeschwindigkeiten der Elemente im Brennstoff begründen. Die theoretischen Verbrennungsberechnungen der Biomassen zeigten bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  Sauerstoffkonzentrationen in trockenem Rauchgas von

3,5 – 3,7 % und Kohlendioxidkonzentrationen im Bereich von 16 – 17 %. Am Ende des Strahlungsabschnitts in Port-4 betrugen die ermittelten Sauerstoffkonzentrationen zwischen 3,9 - 5 %. Am Ende der vertikalen Brennkammer in Port-7, im konvektiven Bereich, reduziert sich der Anteil auf ca. 3,9 %. Diese Sauerstoffkonzentrationen zeigen bei der Betrachtung von theoretischer Verbrennungsberechnungen eine Luftzahl von  $\lambda = 1,2 \div 1,3$ . Bei den Untersuchungen der Biomassen bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,8$ , wie in der Abbildung 4.8 aufgeführt, ergeben sich für die Sauerstoffkonzentrationen im Strahlungsabschnitt, in Port-4, und im konvektiven Bereich, in Port-7, zwischen 11,5 und 12 %. Für alle untersuchten Brennstoffe ergeben sich diese Konzentrationen bei einer errechneten Luftzahl zwischen  $\lambda = 1,8 \div 1,9$ . In Port-3, im Strahlungsabschnitt, wo die Ablagerungsuntersuchungen durchgeführt wurden, betrugen die ermittelten Sauerstoffkonzentrationen bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  zwischen 4 und 7 % und bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,8$  zwischen 10 und 12 %.

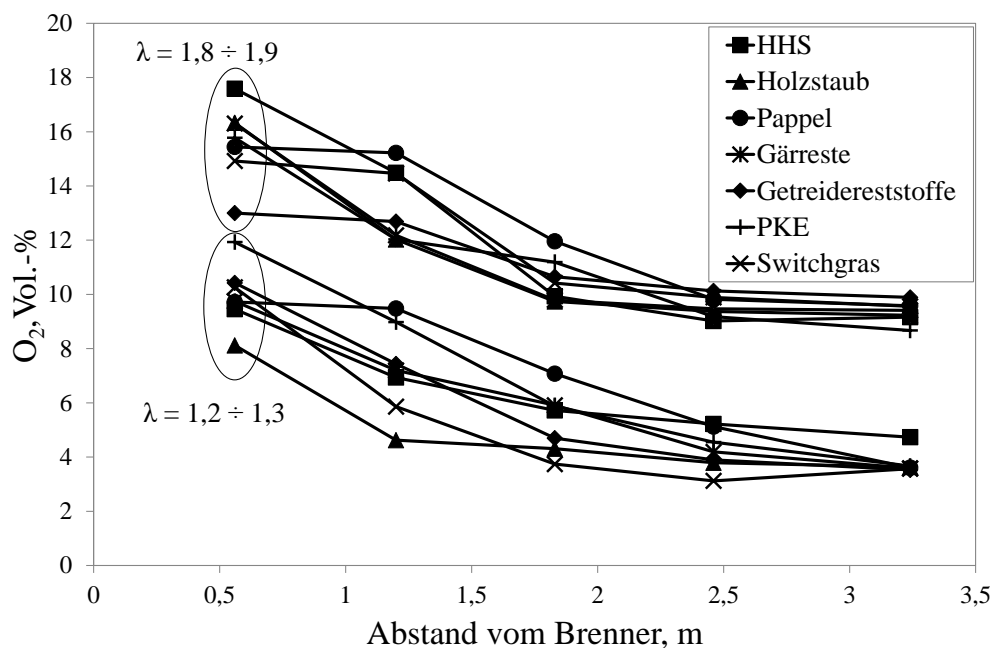


Abbildung 4.7: Gemessene Sauerstoffkonzentration der Biomassen

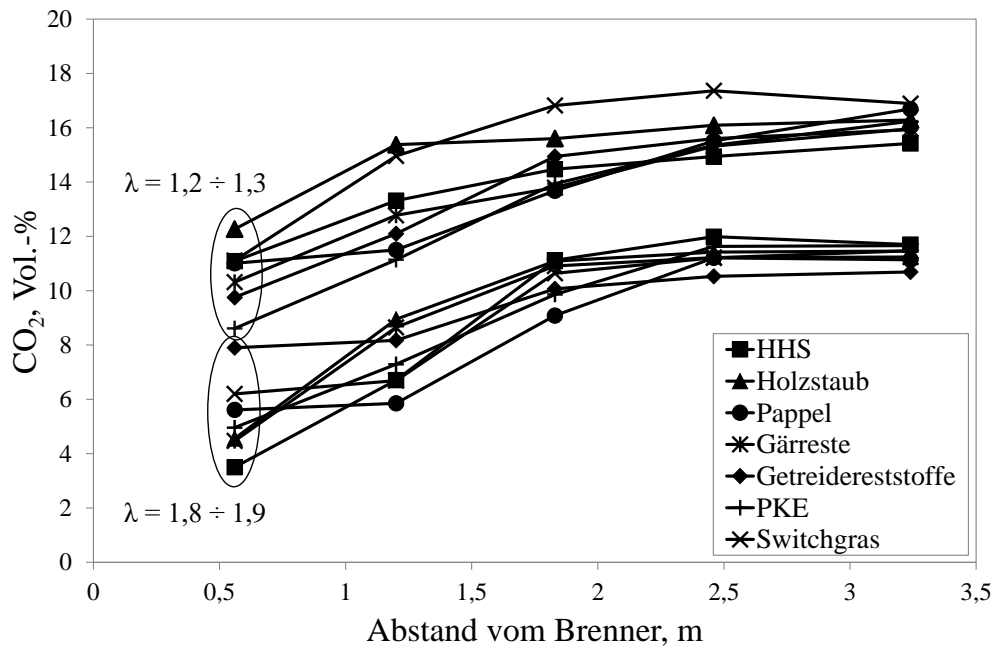


Abbildung 4.8: Gemessene Kohlenstoffdioxidkonzentration der Biomassen

Die ermittelten NO-Konzentrationen für die erzeugten Flammen werden in Abbildung 4.9 dargestellt, wobei deutlich wird, dass die NO-Konzentration für alle untersuchten Biomassen ab Port-3 konstant bleibt. Der NO-Anteil in den Versuchen mit  $\lambda = 1,8$  beträgt in der Abgaszusammensetzung in Port-4 zwischen 100 und 900 ppm (siehe Abbildung 4.9 unten). In den mit einer höheren Flammentemperatur bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  durchgeführten Versuchen steigt der NO-Anteil um ca. 50 – 550 ppm an und erreicht damit einen NO-Anteil von ca. 150 – 1450 ppm (Abbildung 4.9 oben). Der hohe NO-Anteil in der Abgaszusammensetzung lässt sich teilweise dadurch begründen, dass die Verbrennung überstöchiometrisch mit einer höheren Flammentemperatur erfolgte. Bei keiner der Flammen wird eine Temperatur von 1200 °C überschritten. In Bezug auf diese Flammentemperaturen nimmt das ‚Thermische NO‘ aus praktischer Sicht eine relativ geringe Rolle ein und kann demzufolge vernachlässigt werden. Die Anteile des NO-Wertes bilden sich aufgrund des oxidierten Stickstoffs, der im Brennstoff enthalten ist, heraus. Insbesondere dem Brennstoff-N-Gehalt wird basierend auf den NO<sub>x</sub>-Emissionen eine hohe Bedeutung zugemessen. Zudem trägt der ‚Brennstoff NO‘ größtenteils zu den NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Abgas bei. Die PKE sowie Getreidereststoffe weisen mit Werten von 2,66 % und 2,14 % den höchsten Stickstoffgehalt auf. Demzufolge konnte hinsichtlich der höchsten NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Abgas von PKE und Getreidereststoffen ausgegangen werden.

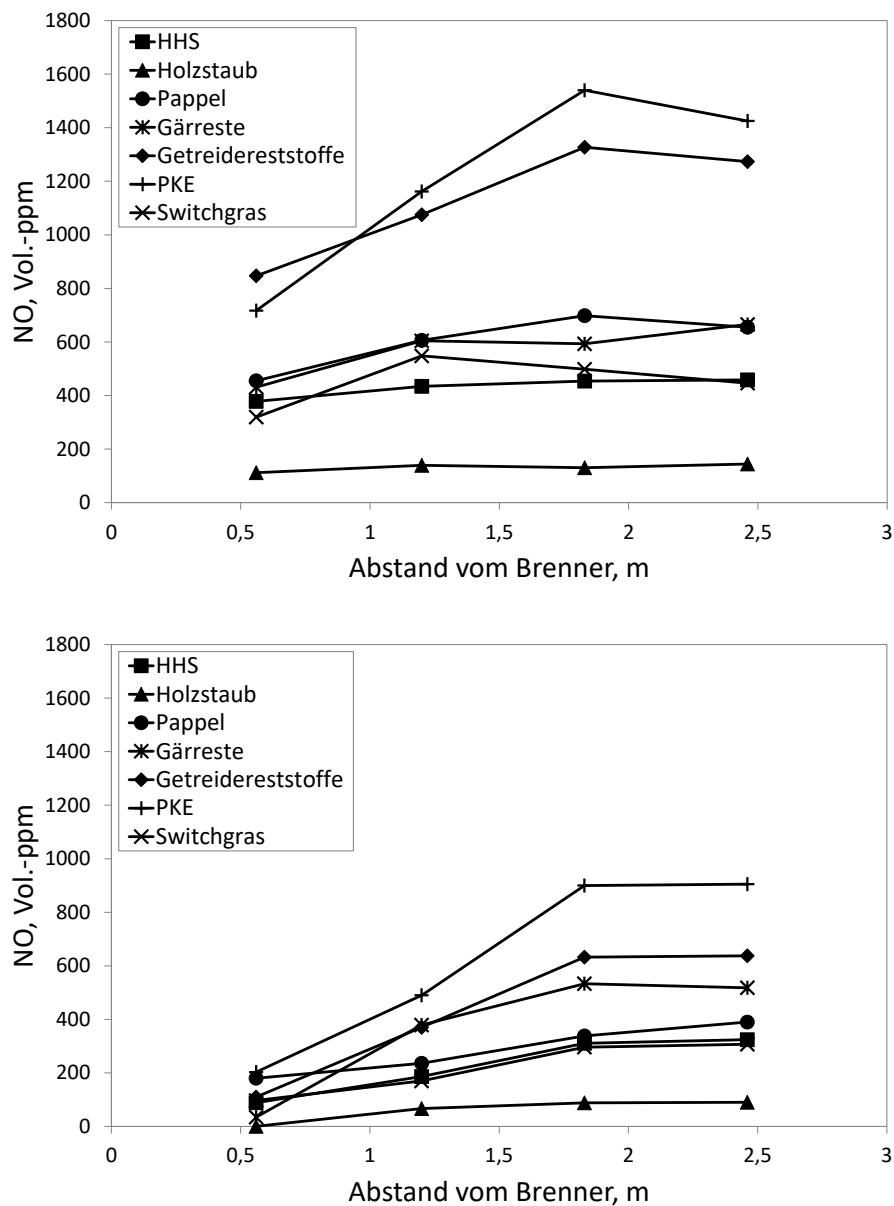


Abbildung 4.9: Gemessene Stickstoffoxidkonzentration bei den Luftzahlen  $\lambda = 1,2$  (oben) und  $\lambda = 1,8$  (unten)

Die jeweiligen den Prozentsätze des in NO umgesetzten Brennstoff-Stickstoff-Gehalts werden in Tabelle 4.5 aufgeführt. Ungefähr 60 % des Brennstoff-Stickstoffs treten in den HHS-Flammen unabhängig vom Luftüberschuss als NO auf. Vergleichbare NO-Umwandlungsraten (55 % und 49 %) konnten in Holzstaubflammen bestimmt werden.



Diese ähnlichen Werte lassen sich dadurch begründen, dass HHS und Holzstaub übereinstimmende Brennstoffe bilden und der Hauptunterschied im Stickstoffgehalt besteht (siehe Tabelle 4.2). ca. 40 % des Brennstoffs-Stickstoffs für Pappel und Switchgras in NO wird umgewandelt, während die geringsten Umwandlungsraten für PKE, Gärreste sowie Getreidereststoffe zwischen 13 % und 20 % ermittelt wurden. Eine Optimierung hinsichtlich der  $\text{NO}_x$ -Emissionen kann durch eine gestufte Verbrennung ermöglicht werden.

Tabelle 4.5: Die in NO umgesetzter Brennstoff-Stickstoff-Anteile

Biomasse	HSS	Holzstaub	Pappel	Switchgras	PKE	Getreidereststoffe	Gärreste
in NO umgesetzter Brennstoff-N, %							
$T_w = 1100\text{ °C}$ $\lambda = 1,2$	61	55	41	38	20	18	13
$T_w = 900\text{ °C}$ $\lambda = 1,8$	60	49	37	40	19	14	15

Kohlenstoffhaltige Brennstoffe, wie Kohle und Biomasse bilden Kohlenstoffmonoxid, ein Zwischenprodukt, dass bei der Verbrennung von Kohlenstoff entsteht. Die Existenz von Kohlenstoffmonoxid im Abgas von Feuerungsanlagen liegt in der Unvollständigkeit des Ausbrands der Brennstoffe begründet. Generell wird dadurch ein suboptimaler Verbrennungsprozess charakterisiert. Der im Abgas mengenmäßig dominierende, gasförmige Schadstoff einer unvollständigen Verbrennung ist Kohlenstoffmonoxid. Sein Vorhandensein wird in der Regel als Leitkomponente zur Beurteilung der Verbrennungsqualität von Feuerungsanlagen hinzugezogen [86, 143]. Erst durch Hugo u.a. konnte belegt werden, dass der Ablauf der Verbrennung eines Kohlenstoffes im Sauerstoffstrom sowohl durch Primäroxidation und Sekundärnachverbrennung als auch durch Reduktion (Boudouard-Reaktion) erfolgt [69]. Dadurch wird die starke Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen den bereits aufgeführten Reaktionen von der Verbrennungstemperatur deutlich [143]. Aufgrund der Verbrennung eines Brennstoffes in der Brennkammer wird zunächst CO gebildet. Zudem reagiert das CO bedingt durch die Verweilzeit und die Wärme im Reaktor zu  $\text{CO}_2$ . Demzufolge weisen die Messungen der CO-Werte in Port-1 im Vergleich zu den anderen Ports wesentlich höhere Werte auf. Die Werte in den Ports 2 und 3 sind aufgrund der Sekundärnachverbrennung relativ gering. Diese Messwerte der Emissionen im Port-4 bewegen sich sogar gegen Null. Hinsichtlich des Einflusses der prozesstechnischen Bedingungen konnte dargelegt werden, dass ein verbessertes CO-Ausband im Abgas erwartungsgemäß durch die Zunahme der Luftzahl erfolgt. Durch die Reduzierung der Luftzahl bzw. Sauerstoffmenge entsteht durch die ungünstige Ver-

Mischung von Brennstoff und Luft eine Zunahme der CO-Konzentration sowie eine Absenkung der  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Abgas.

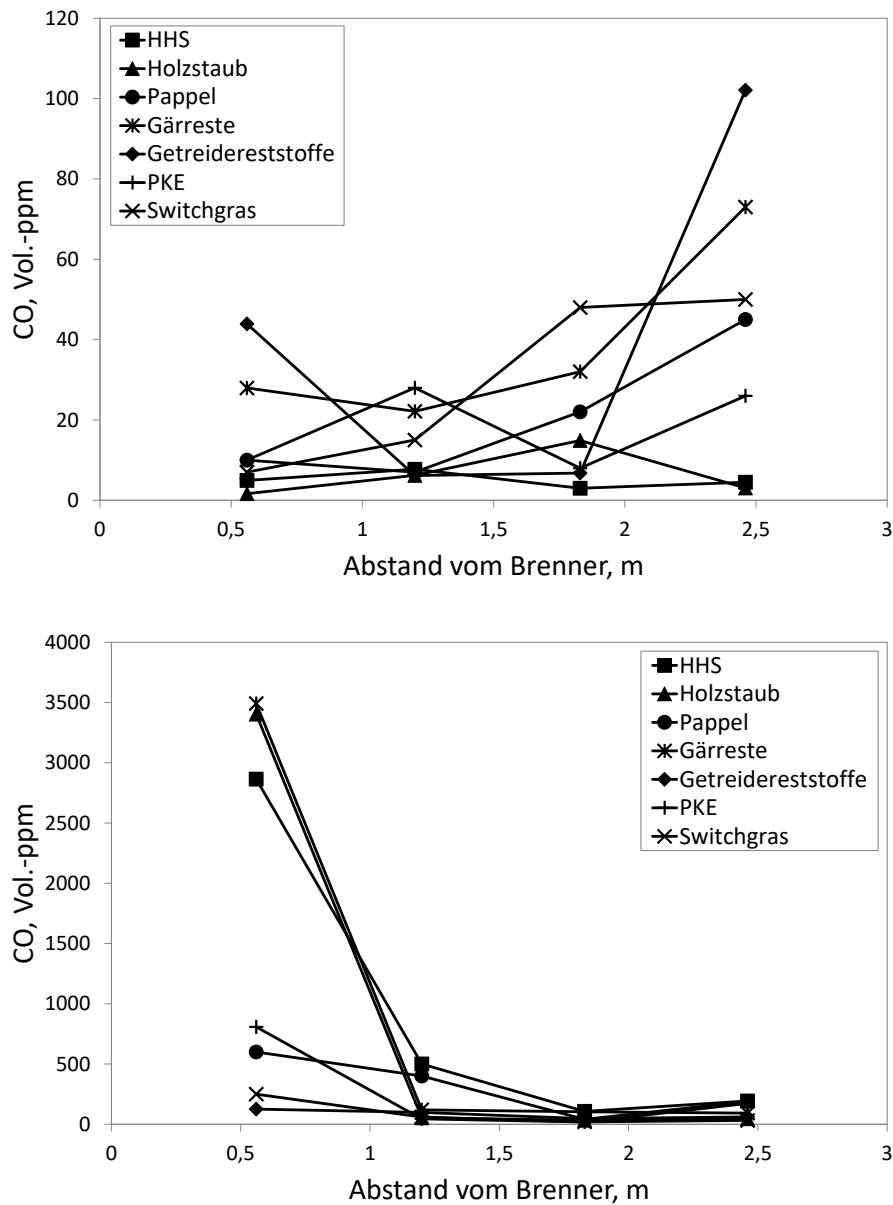


Abbildung 4.10: Gemessene Kohlenstoffmonoxidkonzentration bei einer Luftzahl  $\lambda = 1,2$  (oben) und  $\lambda = 1,8$  (unten)

#### 4.4.2 Ausbrandanalysen

Zur Berechnung des Partikelausbrandes gibt es grundsätzlich zwei Methoden. Bei der ersten Methode wird der Ausbrandanteil in zwei Schritten berechnet. Im ersten Schritt

wird der Ausbrandanteil in der pyrolytischen Zersetzung ( $b(\text{Ausbrand-Biomasse})$ ) unter der Annahme, dass die Asche im Bezug auf den ursprünglichen elementaren Kohlenstoffgehalt der Biomasse inert bleibt nach Gleichung (4.1) berechnet. Im zweiten Schritt wird der Ausbrandanteil des Koks ( $b(\text{Ausbrand-Koks})$ ) in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt des Restkoks nach Gleichung (4.2) berechnet.

$$b(\text{Ausbrand} - \text{Biomasse}) = 1 - \frac{TOC \cdot \text{Aschegehalt}}{(C_{\text{Biomasse}}) \cdot (1 - TOC)} \quad (4.1)$$

$$b(\text{Ausbrand} - \text{Koks}) = 1 - \frac{TOC \cdot \text{Aschegehalt}}{(C_{\text{fix}}) \cdot (1 - TOC)} \quad (4.2)$$

In dieser Arbeit erfolgt die Durchführung der Glühverlustanalyse nach DIN 51719 und anhand der Aschenbilanz (angenommen, dass die Asche inert bleibt) wird der Partikel- ausbrand wie nachfolgend aufgeführt bestimmt:

Massenbilanz der brennbaren Stoffe:

$$m_0 \cdot C_0 = m_1 \cdot C_1 + b \cdot m_0 \cdot C_0 \quad (4.3)$$

Massenbilanz der Asche:

$$m_0 \cdot A_0 = m_1 \cdot A_1 \quad (4.4)$$

Ausbrand:

$$b(\text{Ausbrand}) = 1 - \frac{(1 - A_1) \cdot A_1}{(1 - A_0) \cdot A_0} = \frac{1 - \frac{A_0}{A_1}}{1 - A_0} \quad (4.5)$$

während:

$b$  - Grad des Ausbrandes

$A_0$  - Aschegehalt im Rohbrennstoff

$A_1$  - Aschegehalt in der im Reaktor entnommenen Flugasche

$C_0(1 - A_0)$  - Gehalt an brennbaren Stoffen im Rohbrennstoff

$C_1(1 - A_1)$  - Gehalt an brennbaren Stoffen in der im Reaktor entnommenen Flugasche

Die Interpretation der Ergebnisse des Partikel- ausbrennens als Funktion der Partikelverweilzeit in der Brennkammer stellte eines der Ziele der Untersuchung dar. Anhand der CFD-Software Fluent bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  in Port-1 wurden die realen Partikelverweilzeiten auf etwa 1,2 Sekunden geschätzt. Entlang des Strahlungsabschnitts

des Reaktors stiegen diese realen Verweilzeiten der Partikel in Port-2 auf 2,4, in Port-3 auf 4,2 sowie in Port-4 auf ca. 6 Sekunden. Der Ausbrandgrad der Flugascheproben, die am jeweiligen Port entnommen wurden, wird in Abbildung 4.11 dargestellt. In allen aufgeführten Versuchen beträgt der Ausbrandgrad des Aschengehalts bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,8$  mit der Einstellung  $T_w = 900\text{ °C}$  in Port-1 zwischen 46,45 % (PKE) und 76,54 % (Gärreste). Diese Werte stiegen in Port-2 auf zwischen 57,55 % (HHS) und 89,90 % (Switchgras) und in Port-3 auf zwischen 91,56 % (PKE) und 99,30 % (Switchgras). Port-4 wies einen noch höheren Ausbrandwert der Asche auf, weil der Verbrennungsprozess bis zum Ende der Strahlungszone in der Brennkammer verlief und zudem die Verweilzeit in der vertikalen Richtung entlang des Reaktors stieg. Die in den Versuchen des Ports-4 entnommenen Ascheproben ergaben einen Ausbrandanteil zwischen 96,30 % und 99,70 %. Die Biomasse wurde demnach nahezu vollständig verbrannt. Die ermittelten Ausbrandanteile in den Versuchen mit  $T_w = 1100\text{ °C}$  und einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  wiesen in Port-1 mit Ausnahme der Getreidereststoffe deutlich höhere Werte auf. Die Messungen mit diesen Einstellungen ergeben hinsichtlich der Getreidereststoffe einen Ausbrandanteil von 15,3 %, während sich diese mit  $T_w = 900\text{ °C}$  auf ungefähr 63 % belaufen. Mit diesen Einstellungen in Port 3, in dem die Ablagerungsuntersuchungen durchgeführt wurden, beträgt der Ausbrandanteil in der Ascheprobe für alle Biomassen über 93 % und in Port 4 zwischen 95,6 % und 99,86 %.

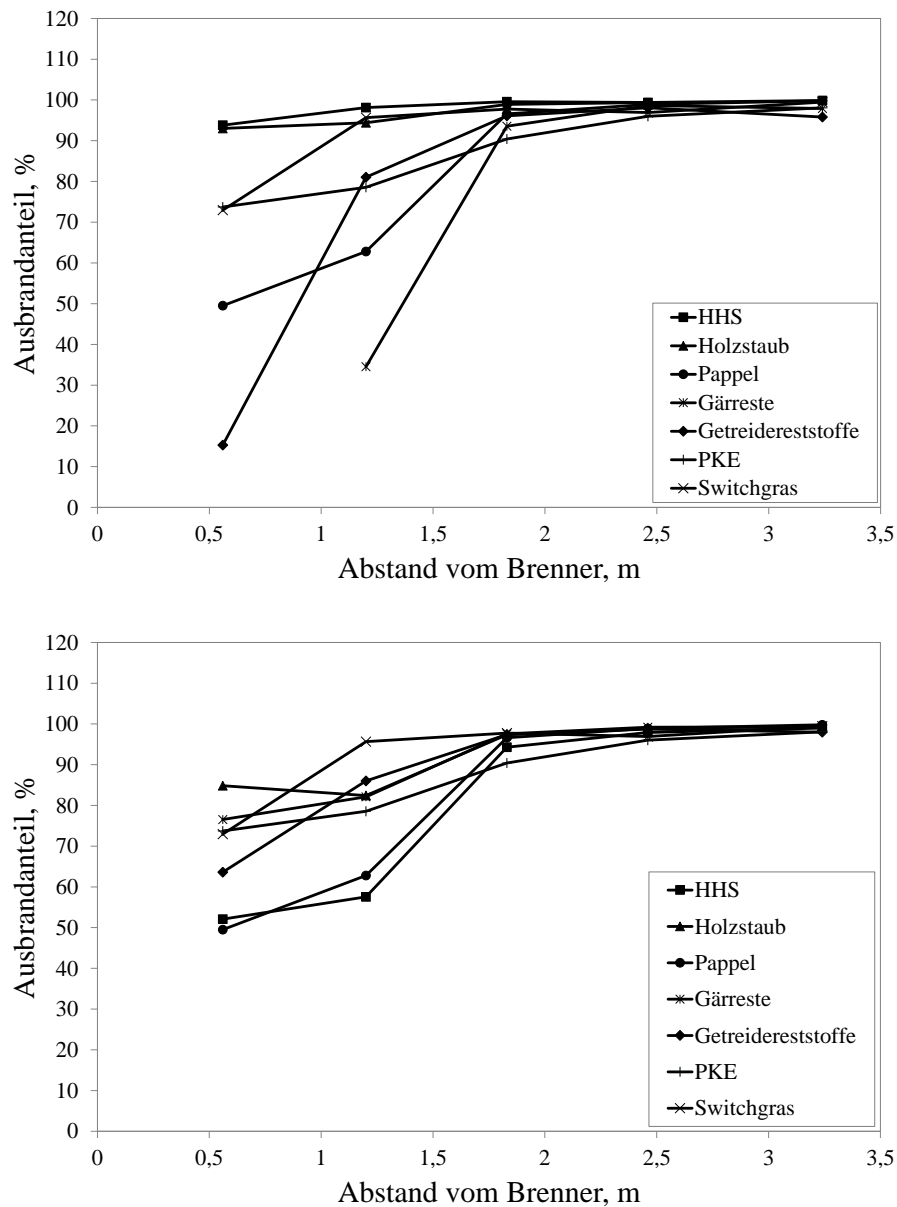


Abbildung 4.11: Die gemessenen Ausbrandanteile der Ascheproben bei Luftzahlen von  $\lambda = 1,8$  (oben) und  $\lambda = 1,2$  (unten)

#### 4.4.3 Gastemperatur

Die anhand eines Absaugpyrometers ermittelten Gastemperaturen in verschiedenen Abständen vom Brenner an der Mittellinie des Reaktors werden in Abbildung 4.12 aufgeführt. Die Flammentemperatur, die bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  gemessen wurde, beträgt am Messpunkt 1 (Port-1) zwischen 1.088 °C und 1.154 °C. Die maximale Flam-

mentemperatur entsteht im Port-2, während diese auch bei einigen Biomasseflammen in Port-3 bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,8$  auftritt. Die Zündung der Biomasseflammen erfolgt demnach bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  näher bei Port-2 und bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,8$  zwischen Port-2 und Port-3. Diesbezüglich muss die benötigte Zeit der Biomaseteilchen berücksichtigt werden, die zum Erhitzen bis zu einer bestimmten Temperatur erforderlich ist. Im Port-1 wurde bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,8$  eine um  $300 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  niedrige Flammentemperaturen ermittelt. Die gemessenen Temperaturen lassen relativ geringe Unterschiede bezüglich der Zündung von Biomasse erkennen, obwohl die Flammen des Holzstaubs verglichen mit denen der anderen Biomassen in geringem Ausmaß schneller auftreten. Die Abbildung 4.12 verdeutlicht, dass die Flammentemperaturen bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,8$  in Port-4 höher als in Port-1 sind.

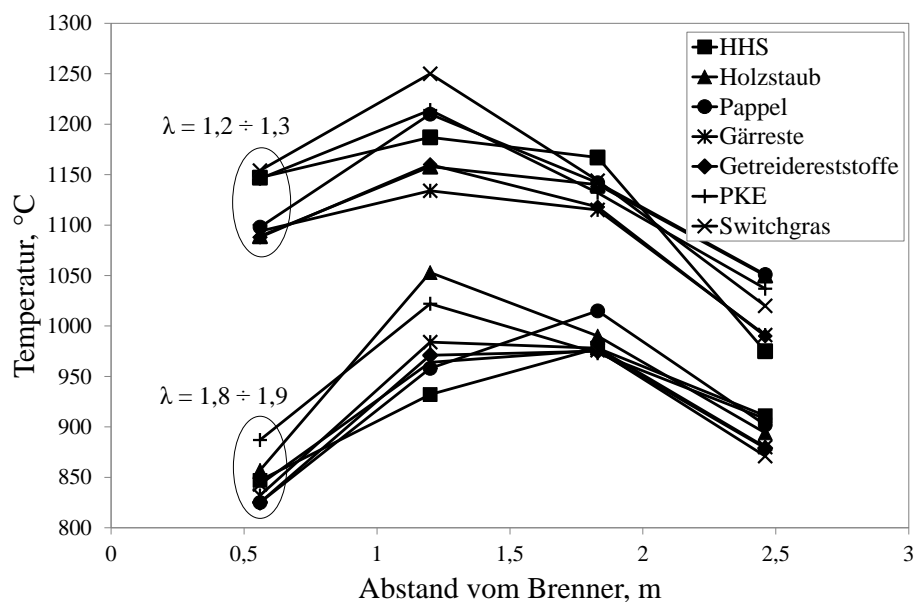


Abbildung 4.12: Gemessene Abgastemperatur der Biomassen

#### 4.4.4 Ablagerungsuntersuchungen

Im Messpunkt Port-3, der 1,83 m vom Brenner entfernt liegt, wurden die ungekühlten Keramik-, luftgekühlten Keramik und wassergekühlten Metall-Ablagerungs sonden eingeführt und dort zur Untersuchung der Verschlackungsneigung der Biomassen über zwei Stunden belassen. Die Ablagerungs sonden wurden davon abweichend bei den Untersuchungen von Holzstaub aufgrund von dessen geringen Aschegehalt acht Stunden im Reaktor positioniert. In den Abbildungen 4.13 – 4.16 werden die gesamten Ablage-

runungs-sonden der Biomassen HHS, Holzstaub, Gärreste und Getreidereststoffen dargestellt. Im Anhang werden die Abbildungen weiterer Biomassen aufgeführt.

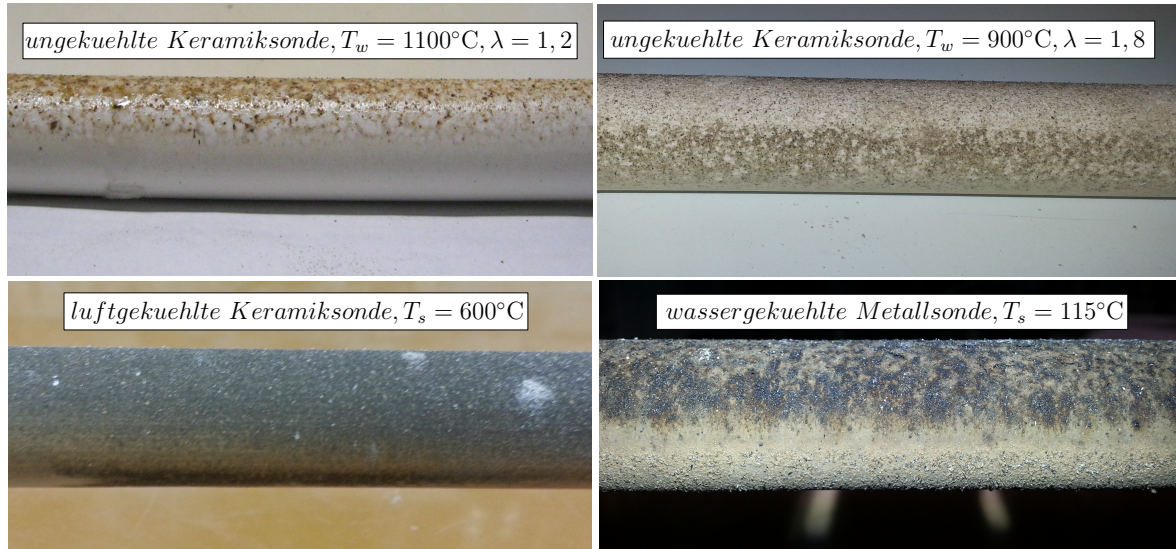


Abbildung 4.13: Die Ablagerungssonden der Biomasse HHS

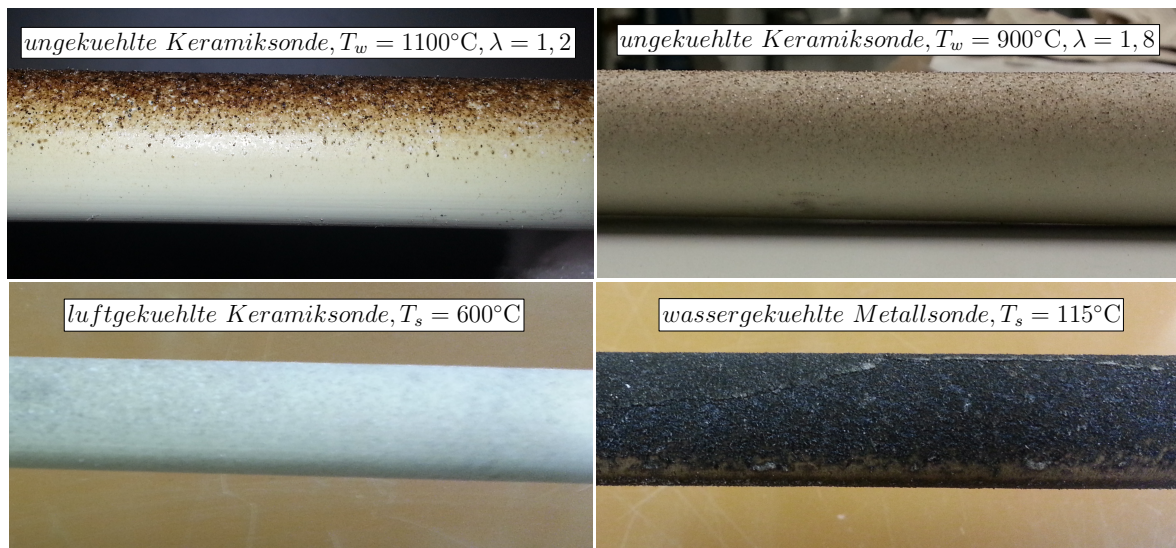


Abbildung 4.14: Die Ablagerungssonden der Biomasse Holzstaub



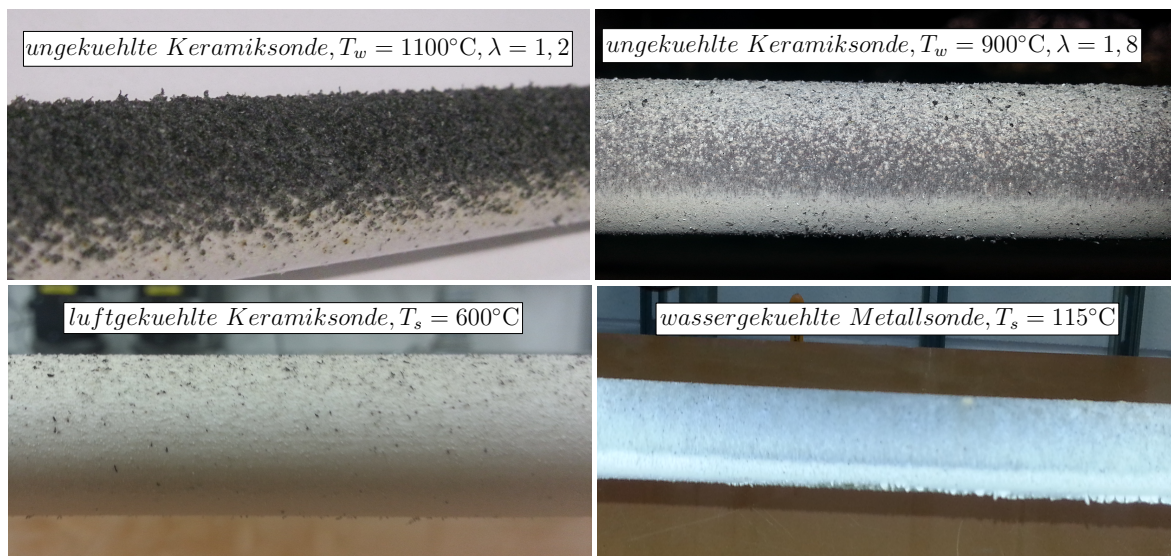


Abbildung 4.15: Die Ablagerungssonden der Biomasse Getreidereststoffe

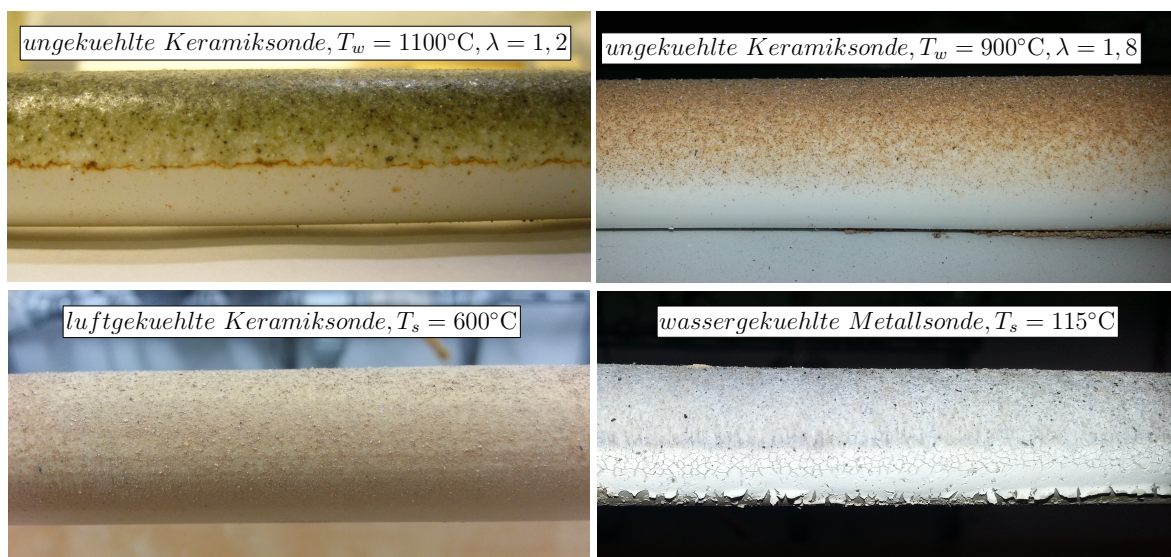


Abbildung 4.16: Die Ablagerungssonden der Biomasse Gärreste

Die Ablagerungen lassen sich hinsichtlich ihrer Merkmale in unterschiedliche Klassen gliedern. Diesbezüglich können die anhaftenden Partikel auf der Sonde zwischen lose/staubig, leicht/mittel/stark gesintert und teilgeschmolzene/vollständig geschmolzen differenziert werden. Die in den Untersuchungen mit  $T_w = 1100\text{ °C}$  und  $\lambda = 1,2$  abgelagerten Aschepartikel auf der ungekühlten Keramiksonde sind komplett geschmolzen. Dagegen waren die Aschepartikel, die mit  $T_w = 900\text{ °C}$  und  $\lambda = 1,8$  abgelagert wurden, teilweise lockerer, jedoch ebenso geschmolzen. Zudem wurde aufgezeigt, dass die



reduzierte Oberflächentemperatur der Sonde deutlich auf die Ablagerungsmasse bzw. auf die Merkmale der abgelagerten Asche einwirkt. Dadurch wurde auf der Sonde eine relativ geringe Partikelmenge abgelagert, zudem befanden sich diese abgelagerten Partikeln relativ locker auf der Sonde. Trotz der vergleichsweisen lockeren Ablagerungen auf der luftgekühlten Keramiksonde bei 600 °C kleben die Aschepartikel teilweise auf der wassergekühlten Metallsonde bei 115 °C fest.

Bei den Untersuchungen, deren Durchführung bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  erfolgte, erreichte die Oberflächentemperatur der Sonden über 1100 °C. Demzufolge überstieg diese Temperatur die Kondensationstemperatur von Aluminosilikaten und Alkalisalzen. Dadurch liegen diese im entsprechenden Temperaturbereich entweder in der Gasphase oder als Feinpartikel vor. Die Ablagerung ist demzufolge größtenteils durch einen direkten Aufprall der Aschepartikel bedingt, die Kondensation von Alkalisalzen und Thermophorese ist folglich nicht von Bedeutung. Die Oberflächentemperatur der luftgekühlten Keramik- sowie wassergekühlten Metallsonde wurde zur Ermittlung des Einflusses der Kondensation und der Thermophorese konstant auf 600 °C und 115 °C gehalten. Die Messungen haben eine gleichmäßige Verteilung der Flugaschen über den Ofenquerschnitt im Bereich von Port-3 ergeben. Die Ablagerung für die vollständige Ofenfläche lässt sich durch das Verhältnis der Ablagerungsfläche zur Ofenquerschnittsfläche, den gesamten Ascheeintrag in den Reaktor sowie durch die Aschenmenge, die in der Sammelzeit durch die projizierte Fläche der Ablagerungssonde (Durchmesser: 22 mm) fliegt, abschätzen. Das Flächenverhältnis beträgt in den Experimenten ca. 0,093, demnach kann vom gesamten Ascheeintrag auf der Ablagerungssonde nicht mehr als 9,3 % im Reaktor erfasst werden [107, 137].

Im Anschluss an die Untersuchungen wurden die auf der Sonde abgelagerten Aschemengen anhand einer Laborwaage gewogen. Auf der ungekühlten Keramiksonde wurden in den Versuchseinstellungen  $T_w = 1100$  °C und  $\lambda = 1,2$  als Ablagerungsmassen durch Abwiegen 2,553 g für HHS, 6,129 g für Getreidereststoffe, 2,855 g für Holzstaub (nach acht Stunden), 5,635 g für Switchgras, 8,227 g für Gärreste, 2,384 g für Pappel und 3,845 g für PKE ermittelt. Die Oberflächentemperatur der Sonde und der auftretenden Partikel wurde in den Versuchseinstellungen bei einer Wandtemperatur von 900 °C und bei  $\lambda = 1,8$  auf ungefähr 980 °C reduziert. Dass die Ablagerungsmasse gleichzeitig mit der reduzierten Oberflächentemperatur sinkt, konnte ebenfalls festgestellt werden. Bei dieser Oberflächentemperatur wurde als geringste Ablagerungsmasse 0,491 g beim Switchgras und als höchste 2,381 g bei der Pappel ermittelt.

Zudem wurde die luftgekühlte Keramik- sowie die wassergekühlte Metallsonde bei diesen Versuchseinstellungen in den Reaktor eingeführt und bei einer geringen Oberflächentemperatur belassen. Die Oberflächen der keramischen Ablagerungs sonden wurden zu anschließenden Untersuchungen mit Luft auf 600 °C abgekühlt. Dementsprechend stankt die Ablagerung bzw. Ablagerungsrate bei niedrigen Temperaturen. Bezüglich der Ablagerungsmasse betrug der niedrigste Wert 0,2 g bei Switchgras bei einer Sondentemperatur von 600 °C und der höchste Wert 0,961 g bei den Getreidereststoffen. Zur Untersuchung der Auswirkungen von den anderen Ablagerungsmechanismen wurde die Oberflächentemperatur der Ablagerungs sonden anhand einer Wasserkühlung auf 115 °C reduziert. Dadurch wurde die Ablagerung nicht allein durch den direkten Aufprall von Aschepartikeln bedingt. Zudem war die Ablagerungsmasse (siehe Tabelle 4.6) in den Untersuchungen bei einer Oberflächentemperatur der Ablagerungs sonde von 115 °C höher, verglichen mit einer Sondentemperatur von 600 °C und 900 °C. Hinsichtlich der Ablagerungsmasse lagen die erhöhten Werte bei 115 °C zwischen 1,6 g bei HHS und 2,9 g bei den Gärresten. Die Ablagerungsfläche der Sonde betrug 0,0207 m<sup>2</sup>.

Tabelle 4.6: Die gemessenen Ablagerungsmengen der Biomassen

Ablagerungsnr.	Biomasse	Ablagerungszeit [h]	Aschegehalt [i.an, Ma.-%]	Massenstrom [kg/h]	Partikel-/ Sondentemperatur [°C]	Ablagerungsmasse [g]	Ablagerungsmasse [g/m <sup>2</sup> ·h]
1a	Holzhackschnitzel	2	1,70	3,2	1167	2,553	61,67
1b					978	0,558	13,48
1c					600	0,326	7,87
1d					115	1,6	38,65
2a	Holzstaub	8	0,50	3,1	1140	2,855	68,96
2b					990	0,686	16,57
2c					600	0,313	7,56
2d					115	2,1	50,72
3a	Gärreste	2	7,30	3,7	1115	8,227	198,72
3b					978	1,049	25,34
3c					600	0,738	17,83
3d					115	2,9	70,05
4a	Getreidereststoffe	2	6,20	3,6	1118	6,129	148,04
4b					975	1,634	39,47
4c					600	0,961	23,21
4d					115	2,5	60,39
5a	Switchgras	2	1,73	3,4	1144	5,635	136,11
5b					976	0,491	11,86
5c					600	0,2	4,83
5d					115	2,3	55,56
6a	Pappel	2	3,61	3,5	1142	2,967	71,67
6b					1015	2,384	57,58
6c					600	0,8	19,32
6d					115	2,4	58,70
7a	Palmkernschalen	2	3,63	3,1	1132	3,845	92,87
7b					973	1,446	34,93
7c					600	0,617	14,90
7d					115	2,68	64,73

Infolge der Zusammensetzungen bzw. der kalorifischen Daten erfolgte eine Dosierung der Biomassen in den Untersuchungen mit den verschiedenen Massenströmen in den Reaktor. Demzufolge wurden die unterschiedlichen Ascheeinträge innerhalb der Ablagerungszeit zugeführt. Der direkte Vergleich der Ablagerungsmassen stellt demnach keine korrekte Betrachtung dar, da die Biomassen in die Brennkammer, bei einer thermischen Brennstoffleitung 15 kW mit den unterschiedlichen Massenströmen zugeführt werden und unterschiedliche Aschegehalte aufweisen. Bei der Normalisierung der im Anschluss an die Untersuchungen auf Ablagerungssonden gewogenen Aschemengen mit den vollständigen Ascheeinträgen im Reaktor, werden die Ablagerungsraten für die Biomassen festgelegt (Ablagerungsrate = Ablagerungsmasse auf Sonde / gesamte Ascheeintrag). In Tabelle 4.7 werden diese Ablagerungsraten aufgeführt. Als Ablagerungsraten konnten in den Versuchseinstellungen mit  $T_w = 1.100\text{ °C}$  und  $\lambda = 1,2$  die Werte 2,35 %, 2,3 %, 1,52 %, 1,37 %, 4,76 %, 1,16 % und 1,71 % ermittelt werden. Die Aschemenge, die auf den Sonden gesammelt wurde, beläuft sich auf 51 % der maximal möglichen Ablagerungsmenge für Switchgras. Dieser Wert beträgt dagegen für Holzhackschnitzel und Holzstaub ungefähr 25 %. In Bezug auf Gärreste, Getreidereste, Pappel und Palmkernschalen entsprechen diese Werte 16,3 %, 14,7 %, 12,4 % und 18,3 %. Bei einer Wandtemperatur von 900 °C und bei  $\lambda = 1,8$  ergeben die Werte für diese Biomassen 0,51 %, 0,55 %, 0,19 %, 0,37 %, 0,41 %, 0,93 % und 0,64 %.

Bezüglich der anschließenden Untersuchungen erfolgte eine Abkühlung der Oberflächen der keramischen Ablagerungssonden mit Luft auf 600 °C. Im Hinblick auf die Ablagerungsraten beträgt der geringste Wert 0,14 % für die Gärreste, der höchste Wert dagegen 0,31 % für Pappel. Demzufolge sinkt die Ablagerung bzw. Ablagerungsrate bei niedrigen Temperaturen. Zur Untersuchung der Auswirkungen von Alkalien und den Einfluss der Thermophorese bei der Verbrennung von Biomassen erfolgte eine Senkung der Oberflächentemperatur der Ablagerungssonden mithilfe einer Wasserkühlung auf 115 °C. Dadurch kondensieren die Alkalisalze und Aluminosilikaten, die in Gasphase vorlagen. Die Ablagerung wird dementsprechend nicht allein durch den direkten Aufprall der Aschepartikel bedingt und die Messergebnisse beweisen die zu erwartende Erhöhung der Ablagerung. Zusätzlich ist die Ablagerungsrate (Abbildung 4.17) bei einer Oberflächentemperatur der Ablagerungssonde von 115 °C höher verglichen mit einer Sondentemperatur von 600 °C und 900 °C. Bei 115 °C betragen diese erhöhten Werte zwischen 0,54 % und 1,94 %.

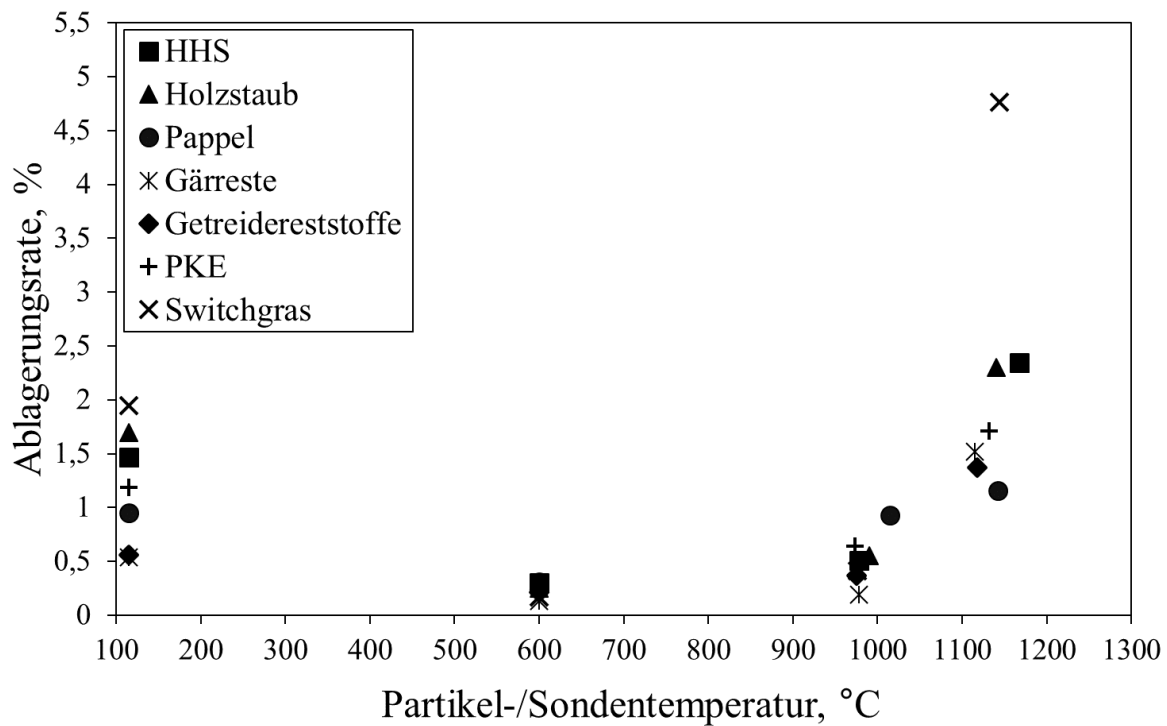


Abbildung 4.17: Die Ablagerungsrate als Funktion der Partikeltemperatur

Zur Erklärung der oben aufgeführten Unterschiede, wurde zu Beginn die Strömung um die Ablagerungssonde betrachtet. Diese Strömung lässt sich um die Ablagerungssonde durch die Reynoldszahl beschreiben und wies bei den Untersuchungen einen Wert von etwa 40 und 60 mit den Luftzahlen  $\lambda = 1,2$  und  $\lambda = 1,8$  auf. Der kritische Wert der Stokes-Zahl betrug in Bezug auf die Strömung bei  $Re = 40$  ungefähr 0,4 und sank für  $Re = 60$  leicht auf 0,38. Zu weiteren Untersuchungen der Ablagerung wurden die berechnete Stokes-Zahl sowie Reynoldszahl angewandt; zudem wurden die Aufschlagswahrscheinlichkeiten der Biomassepartikel aus den CFD-Simulationsdaten geschätzt (siehe Abbildung 4.18).

Wird von den folgenden Parametern ausgegangen;  $\rho_p = 2000 \text{ kg/m}^3$ ,  $u_p = 0,5 \text{ m/s}$ ,  $h_g = 50 \cdot 10^{-6} \text{ kg/ms}$  und  $D_{\text{Sonde}} = 0,022 \text{ m}$ , treffen die Partikel nicht die Sondenoberfläche, die einen geringeren Wert als  $63 \mu\text{m}$  aufweisen. Größere Partikel zeigen verschiedene Aufschlagswahrscheinlichkeiten. Für die  $77 \mu\text{m}$ -Partikel beträgt diese Wahrscheinlichkeit ca. 0,2 ( $St = 0,6$ ), für die  $315 \mu\text{m}$ -Partikel ca. 0,85 ( $St = 10$ ). Werden die Partikeldurchmesser während des Verbrennungsprozesses als konstanten angenommen, liegt die Gesamtaufschlagswahrscheinlichkeit der Partikel bei einem zulässigen maxi-

malen Wert. Der Partikeldurchmesser reduziert sich in der Realität durch Schrumpfung und Bruch [107, 137].

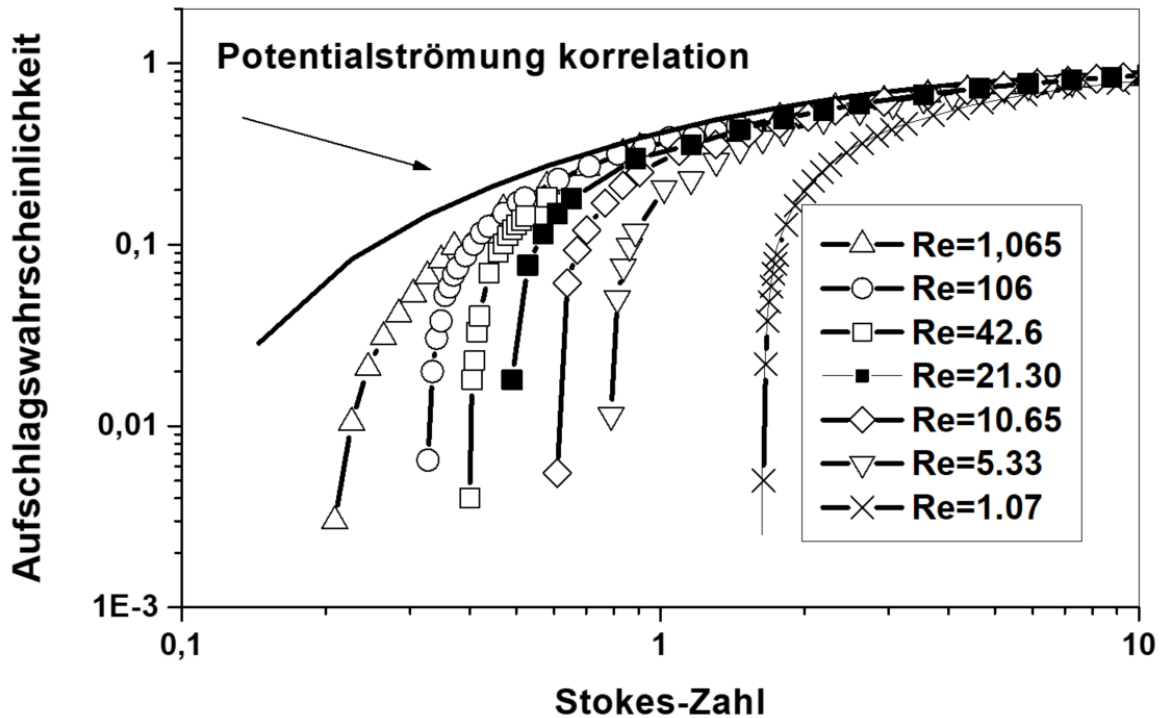


Abbildung 4.18: Die Aufschlagswahrscheinlichkeit als Funktion der Stokes- und Reynoldszahl [6, 107, 138]

Insbesondere hinsichtlich einer höheren Ablagerungsoberflächentemperatur bzw. Partikeltemperatur sind die ermittelten Aufschlags- und Anhaftungswahrscheinlichkeiten von Bedeutung, weil sowohl die Thermophorese als auch die Kondensation eine große Rolle bei einer niedrigen Temperatur einnimmt. Für die Biomassen liegen die berechneten Aufschlagswahrscheinlichkeiten bei 0,73, 0,68, 0,58, 0,58, 0,78, 0,63 und 0,89. Im Anschluss an die Untersuchungen werden die gemessenen Aschemengen mit den vollständigen Flugaschenmengen, die auf die Ablagerungssonde aufgeschlagen waren, verglichen und danach die Anhaftungswahrscheinlichkeit geschätzt. In Tabelle 4.7 sowie in Abbildung 4.19 werden die gesamten Ergebnisse der Ablagerungen und die berechneten Aufschlags- und Anhaftungswahrscheinlichkeiten aufgeführt.

Tabelle 4.7: Die gesamten Ablagerungsdaten der Biomassen

Ablagerungsm.	Biomasse	Ablagerungszeit [h]	Ascheeingang [g]	Partikel-/ Sondentemperatur [°C]	Ablagerungsmasse [g]	Ablagerungsrate [%]	Aschemenge in der Projektionsfläche [g]	Anteil der abgelagerten Asche an dieser Aschemenge [%]	Aufschlags- wahrscheinlichkeit	Auf die Sonde treffende Asche [g]	Anhaftungs- wahrscheinlichkeit
1a		2	108,8	1167	2,553	2,35	10,2	25,1	0,73	7,42	0,344
1b	Holzackschnitzel	2	108,8	978	0,558	0,51	10,2	5,5	0,73	7,42	0,075
1c		2	108,8	600	0,326	0,30	10,2	3,2	0,73	7,42	0,044
1d		2	108,8	115	1,6	1,47	10,2	15,7	0,73	7,42	0,216
2a	Holzstaub	8	124,0	1140	2,855	2,30	11,6	24,6	0,68	7,88	0,362
2b		8	124,0	990	0,686	0,55	11,6	5,9	0,68	7,88	0,087
2c		8	124,0	600	0,313	0,25	11,6	2,7	0,68	7,88	0,040
2d		8	124,0	115	2,1	1,69	11,6	18,1	0,68	7,88	0,267
3a	Gärreste	2	540,2	1115	8,227	1,52	50,5	16,3	0,58	29,27	0,281
3b		2	540,2	978	1,049	0,19	50,5	2,1	0,58	29,27	0,036
3c		2	540,2	600	0,738	0,14	50,5	1,5	0,58	29,27	0,025
3d		2	540,2	115	2,9	0,54	50,5	5,7	0,58	29,27	0,099
4a	Getreidereststoffe	2	446,4	1118	6,129	1,37	41,7	14,7	0,58	24,19	0,253
4b		2	446,4	975	1,634	0,37	41,7	3,9	0,58	24,19	0,068
4c		2	446,4	600	0,961	0,22	41,7	2,3	0,58	24,19	0,040
4d		2	446,4	115	2,5	0,56	41,7	6,0	0,58	24,19	0,103
5a	Swichgras	2	118,3	1144	5,635	4,76	11,1	51,0	0,78	8,62	0,654
5b		2	118,3	976	0,491	0,41	11,1	4,4	0,78	8,62	0,057
5c		2	118,3	600	0,2	0,17	11,1	1,8	0,78	8,62	0,023
5d		2	118,3	115	2,3	1,94	11,1	20,8	0,78	8,62	0,267
6a	Pappel	2	255,6	1142	2,967	1,16	23,9	12,4	0,63	15,04	0,197
6b		2	255,6	1015	2,384	0,93	23,9	10,0	0,63	15,04	0,158
6c		2	255,6	600	0,8	0,31	23,9	3,4	0,63	15,04	0,053
6d		2	255,6	115	2,43	0,95	23,9	10,2	0,63	15,04	0,162
7a	Palmkernschalen	2	225,1	1132	3,845	1,71	21,0	18,3	0,89	18,71	0,205
7b		2	225,1	973	1,446	0,64	21,0	6,9	0,89	18,71	0,077
7c		2	225,1	600	0,617	0,27	21,0	2,9	0,89	18,71	0,033
7d		2	225,1	115	2,68	1,19	21,0	12,7	0,89	18,71	0,143

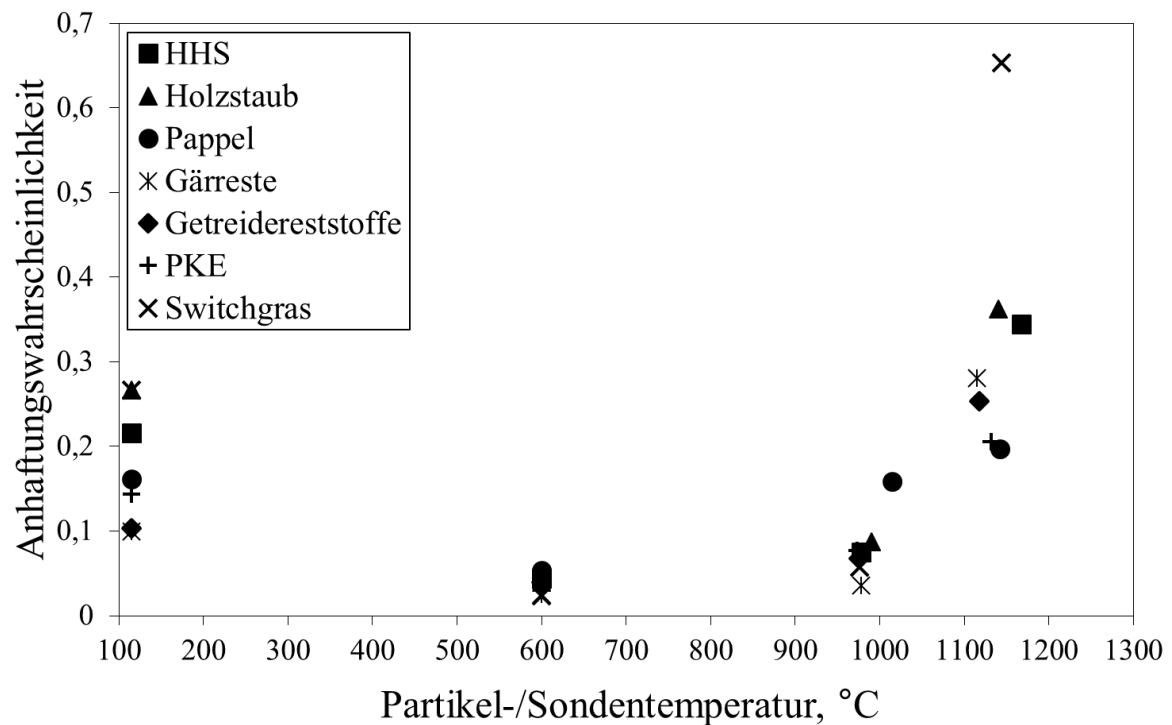


Abbildung 4.19: Die Anhaftungswahrscheinlichkeit als Funktion der Partikeltemperatur

## 4.5 SEM/EDX-Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop

Die Aschepartikel der Biomassen Holzhackschnitzel, Holzstaub, Getreidereststoffe und Gärreste, die sich während der Untersuchungen auf den Sonden ablagerten, wurden durch ein spezielles, aus einer Zusammensetzung von Araldit und Aradur bestehendem Harzmittel auf der Sonde geklebt. Die Sonden wurden zur Struktur sowie Punktanalyse am Rasterelektronenmikroskop in einem Ringstück abgetrennt. Zudem wurde die Oberfläche der Probe poliert und anschließend, wie in Abbildung 4.20 ersichtlich, in einer Tablette eingebettet. Im Anschluss an die Vorbereitung erfolgte die Durchführung der EDX-Punktanalysen und Struktur am Rasterelektronenmikroskop auf der Ascheschicht.



Abbildung 4.20: Die eingebetteten Proben zur SEM/EDX-Analyse

Die Bilder wurden für die zusätzliche Kennzeichnung der Ablagerungen anhand einer Mikrosonde (SEM) aufgenommen. Die entstandenen Sem-Bilder der Ablagerungssonden für die selektierten Biomassen HHS, Holzstaub, Gärreste und Getreidereststoffe sind in den Abbildungen 4.21 – 4.24 zusehen. Die Gemeinsamkeiten zwischen den einzelnen Ablagerungen der Biomassen werden anhand der Ergebnisse zu den Strukturen verdeutlicht. Die Ablagerungen der Biomassen HHS, Getreidereststoffe und Gärreste auf den ungekühlten Sonden setzen sich wie beim Holzstaub im Vergleich zu den gekühlten Sonden aus geschmolzenen Partikeln zusammen. Die sich daraus ergebenden Ablagerungsstrukturen sind deutlich fest, zudem ist die Zusammensetzung auf der vollständigen Sonde homogen. Demensprechend können nahezu keine Spuren von Harzmitteln in Ablagerungssicht erkannt werden. Die Bestimmung der Partikelform/-geometrie kann dementsprechend nicht ermöglicht werden. Die Partikelgeometrie lässt sich ebenso bei der niedrigen Sondentemperatur nicht ermitteln, weil die Partikelformen, auf dem Harzmittel liegend, zerstört wurden.

Die Ablagerungen erscheinen bedingt durch die Rückstreuung der Elemente in unterschiedlich hellen sowie dunklen Kontrasten. Die Durchführung der Punktanalysen bei den Bildern für die Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung erfolgte anhand von SEM/EDX an mehreren Stellen bzw. Kontrasten.

Die Elemente Aluminium, Calcium, Kalium, Magnesium, Eisen, Phosphor und ein großer Gehalt an Silizium wurde bei den SEM/EDX-Punktanalysen für alle Biomassen auf den ungekühlten Sonden in verschiedenen Gehalten ermittelt. Da das gesamte, in der Biomasse vorhandene Chlor bei entsprechenden Temperaturen möglicherweise als Salzform in Gasphase mit den Alkalien K, Na und Ca umgewandelt wurde, konnte in der Ablagerung kein Chlor nachgewiesen werden. Trotz der relativ geringen Ablagerung



von Partikeln auf den luftgekühlten Ablagerungs sonden wurden die Partikel mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops ebenfalls untersucht. Für die Biomassen HHS, Gärreste und Getreidereststoffe konnten bei diesen Punktanalysen ähnliche Elemente sowie an einigen Stellen auch Chlor festgestellt werden. Zudem wurde eine Gewichtszunahme der Alkalien und Eisen auf der wassergekühlten Ablagerungs sonde beobachtet. Diese lässt sich vermutlich durch die Kondensation und die thermophoretischen Kräfte begründen, da sich die Partikel in einem Temperaturgradient befinden, wie bereits im Kapitel 2.5.1 unter Kondensation und Thermophorese aufgezeigt wurde. Hinsichtlich der Alkalien wurde die größte Gewichtszunahme bei Calcium ermittelt. Bezüglich der Ablagerungsschicht befinden sich an vielen Stellen hellgraue Punkte, bei denen bis zu 70 % Calcium ermittelt wurde. Zur Untersuchung der durch wassergekühlten Ablagerungen wurden hitzebeständige Stahlrohre verwendet. Dieser Stahl enthält neben Eisen noch 24 % - 26 % Chrom, 19 % - 22 % Nickel und 1,5 % - 2,5 % Silizium. An den Messpunkten, wo Eisen gefunden wurde, tauchten auch diese Elemente auf, obwohl die Biomassen kein Chrom und ausgenommen von sehr kleine Mengen in Holzhackschnitzeln (0,03 %) und Holzstaub (0,1 %) kein Nickel enthalten. Das deutet teilweise auf eine Verschmutzung der Probeschicht bei der Probenvorbereitung (zuschneiden, polieren) mit den Stahlpartikeln hin.

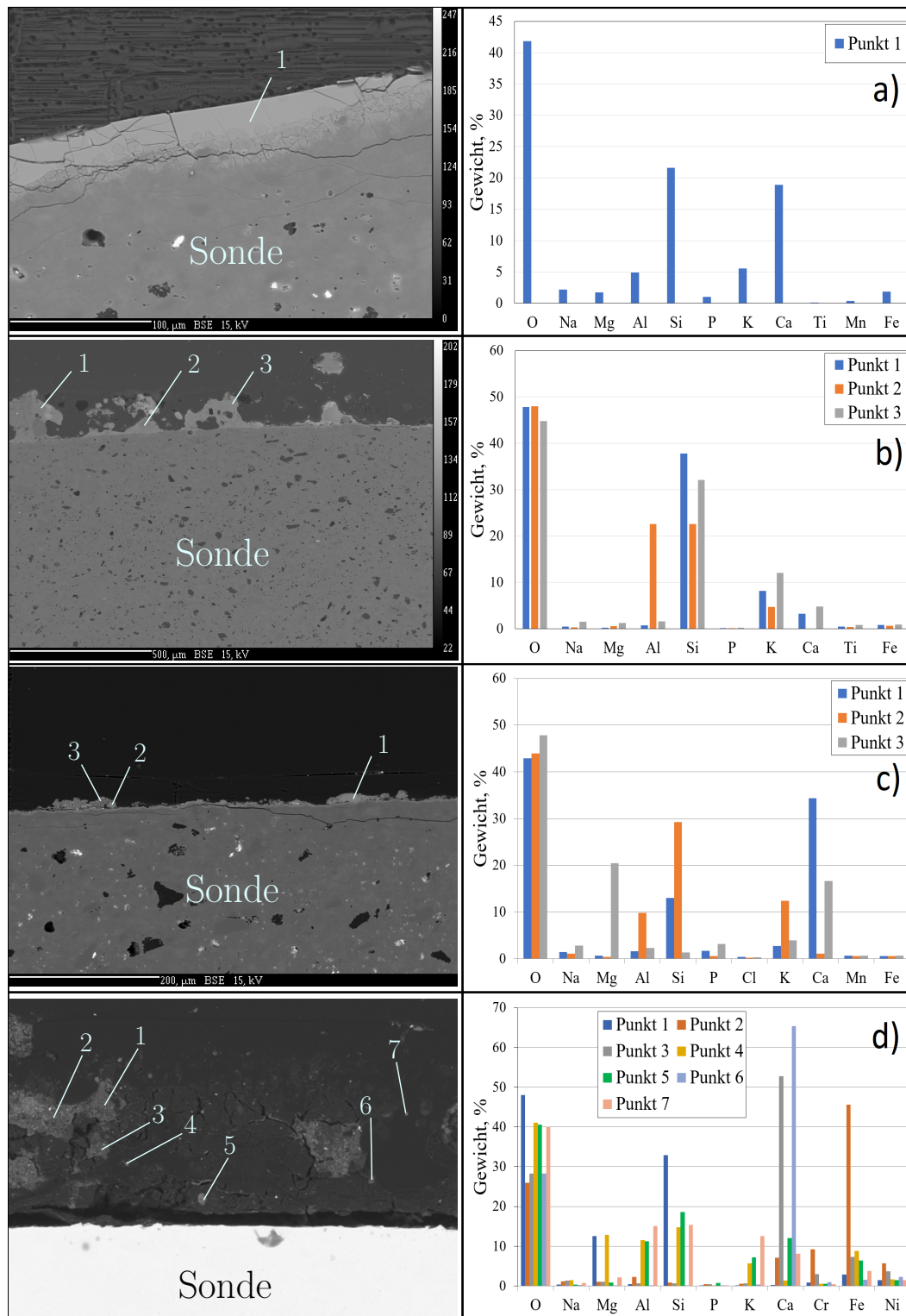


Abbildung 4.21: SEM-Bilder und EDX-Punktanalysen der Biomasse HHS (a) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 1100\text{ °C}$ ,  $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 900\text{ °C}$ ,  $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde,  $T_s = 600\text{ °C}$ , d) wassergekühlte Metallsonde,  $T_s = 115\text{ °C}$ )

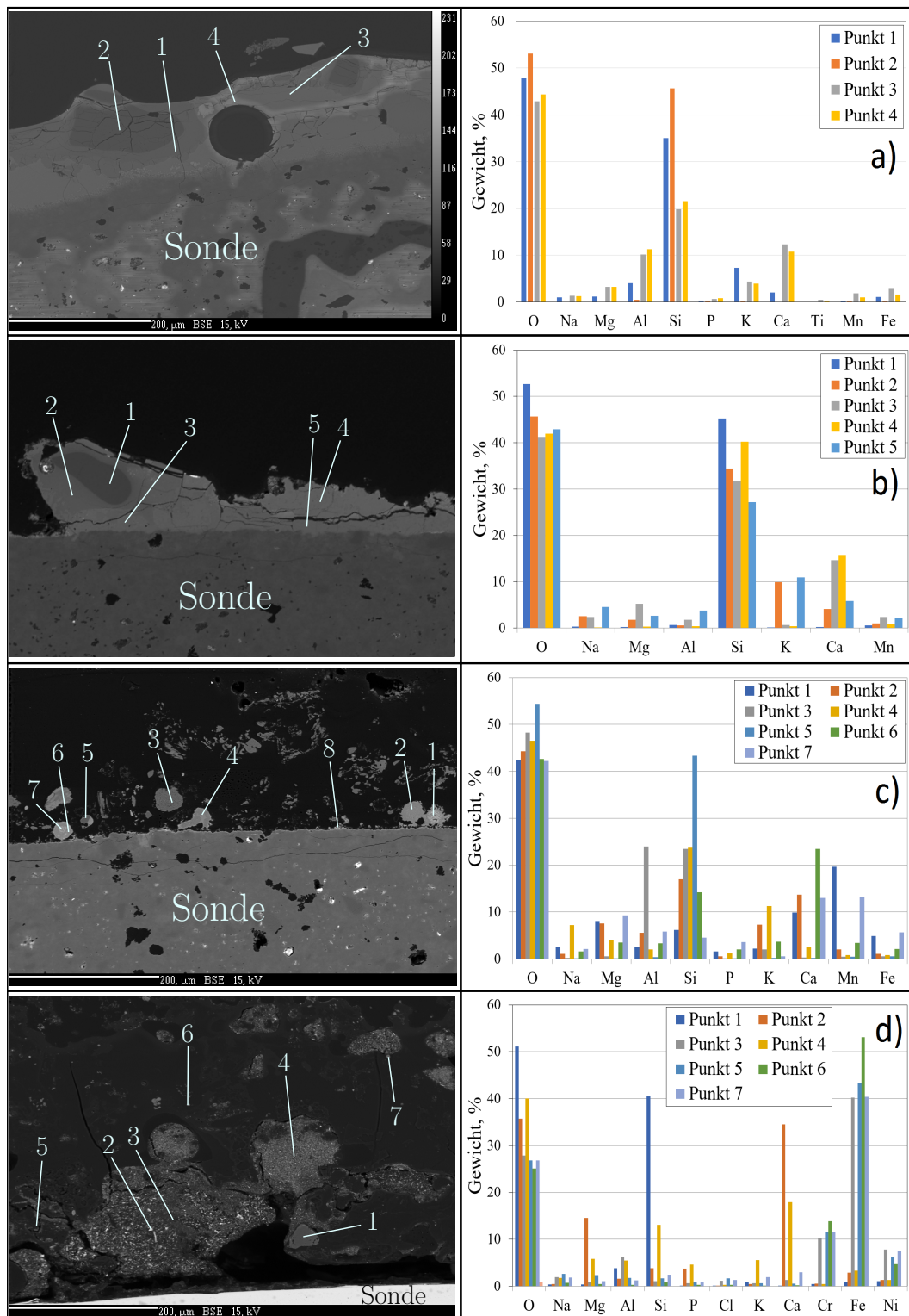


Abbildung 4.22: SEM-Bilder und EDX-Punktanalysen der Biomasse Holzstaub (a) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 1100\text{ °C}$ ,  $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 900\text{ °C}$ ,  $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde,  $T_s = 600\text{ °C}$ , d) wassergekühlte Metallsonde,  $T_s = 115\text{ °C}$ )

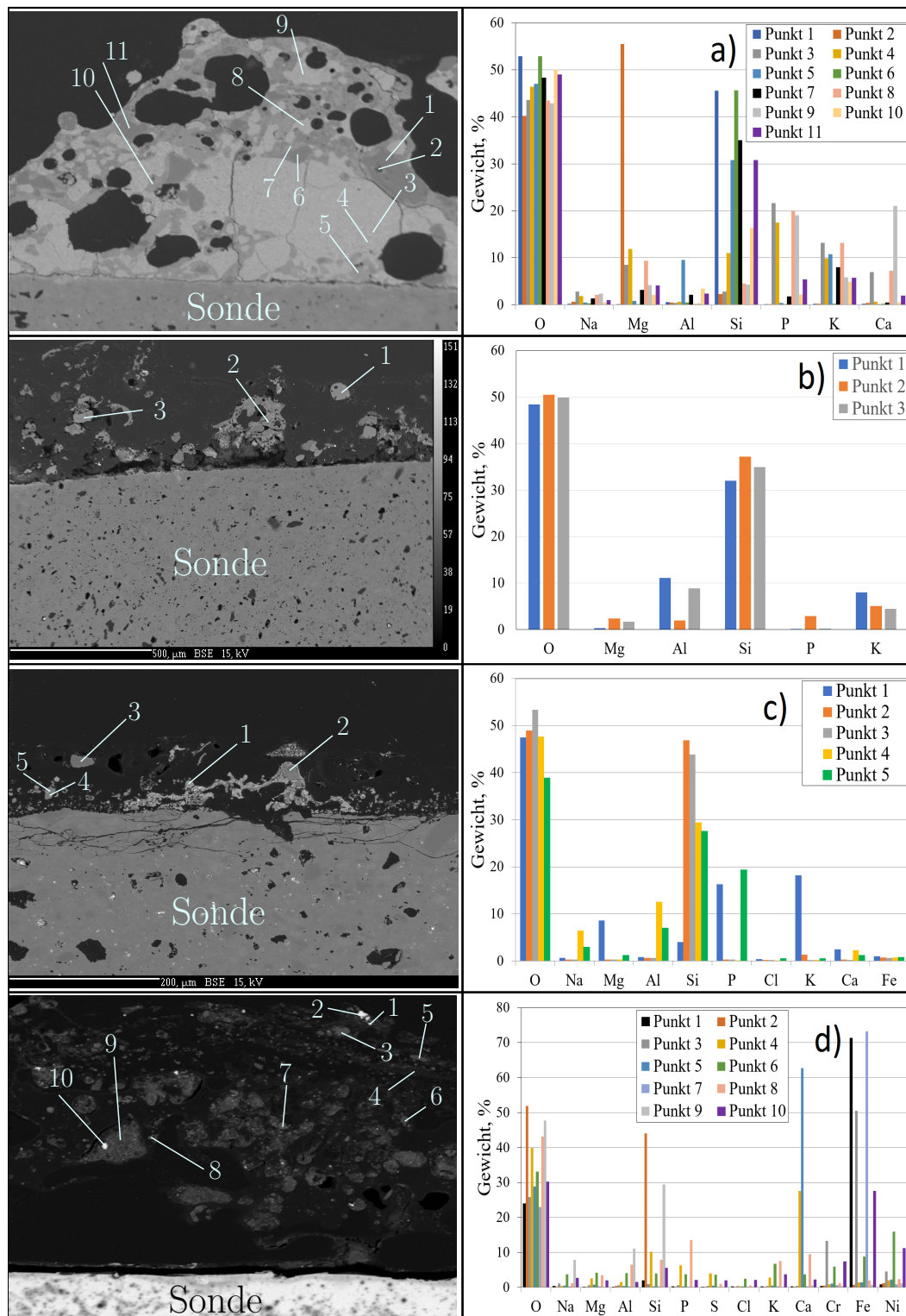


Abbildung 4.23: SEM-Bilder und EDX-Punktanalysen der Biomasse Getreidereststoffe (a) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 1100\text{ °C}$ ,  $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 900\text{ °C}$ ,  $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde,  $T_s = 600\text{ °C}$ , d) wassergekühlte Metallsonde,  $T_s = 115\text{ °C}$ )

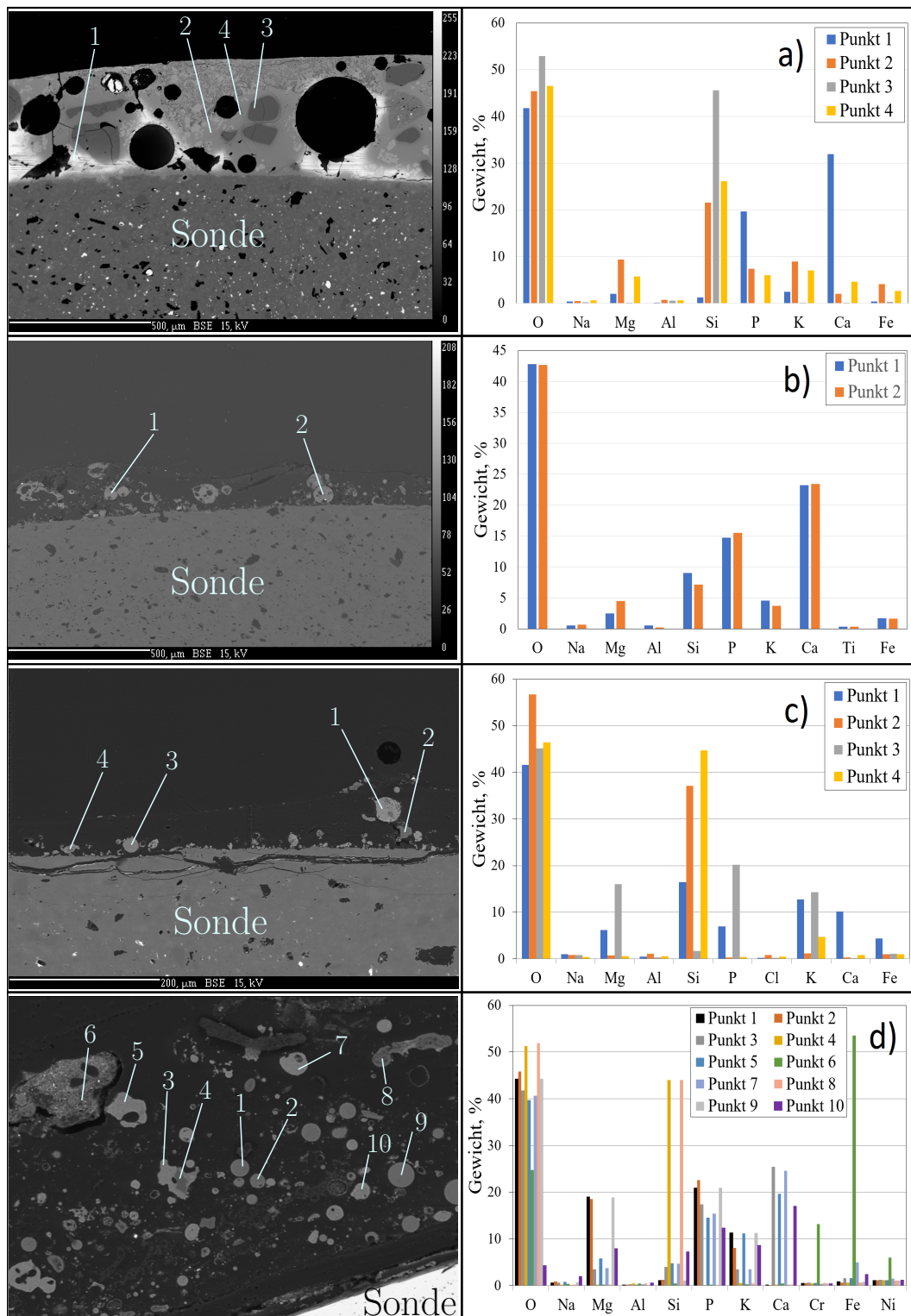


Abbildung 4.24: SEM-Bilder und EDX-Punktanalysen der Biomasse Gärreste (a) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 1100\text{ °C}$ ,  $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 900\text{ °C}$ ,  $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde,  $T_s = 600\text{ °C}$ , d) wassergekühlte Metallsonde,  $T_s = 115\text{ °C}$ )



Bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  auf der ungekühlten Keramiksonde für Switchgras konnte die höchste Ablagerungsmasse ermittelt werden. In der Abbildung 4.25 des Rasterelektronenmikroskops wird diese durch die Struktur der Ablagerungsschicht auf der Ablagerungs-sonde ersichtlich. Dieser Unterschied lässt sich durch die Aschenzusammensetzung der Biomasse begründen. Die Asche der Biomasse weist einen relativ hohen Gehalt an Silizium bzw. an silikatischen Verbindungen auf. Diese Verbindungen beginnen bei hoher Partikeltemperatur auf der Ablagerungs-sonde sowohl zu schmelzen als auch zu kleben. Auf der Ablagerungs-sonde bildet sich aufgrund dieses Schmelzvorgangs ein Schmelzfilm aus Quarz, durch den die Anhaftung der zusätzlichen Partikel erleichtert wird. Zur Begründung dieses Vorgangs erfolgte die Analyse der ungekühlten keramischen Sonde mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops. Abbildung 4.25 verdeutlicht eine feste Ablagerungsstruktur sowie die homogene Zusammensetzung auf der Ablagerungs-sonde. Verglichen mit anderen Biomassen ist die Ablagerungsschicht aufgrund der großen Ablagerungsmasse relativ groß. Ein hoher Gehalt an Silizium wurde durch die SEM/EDX-Punktanalysen an unterschiedlichen Kontrastpunkten festgestellt. Die Elemente Na, Mg, Al, P, K und Ca konnten mit Ausnahme von Silizium in der Ablagerung nachgewiesen werden.

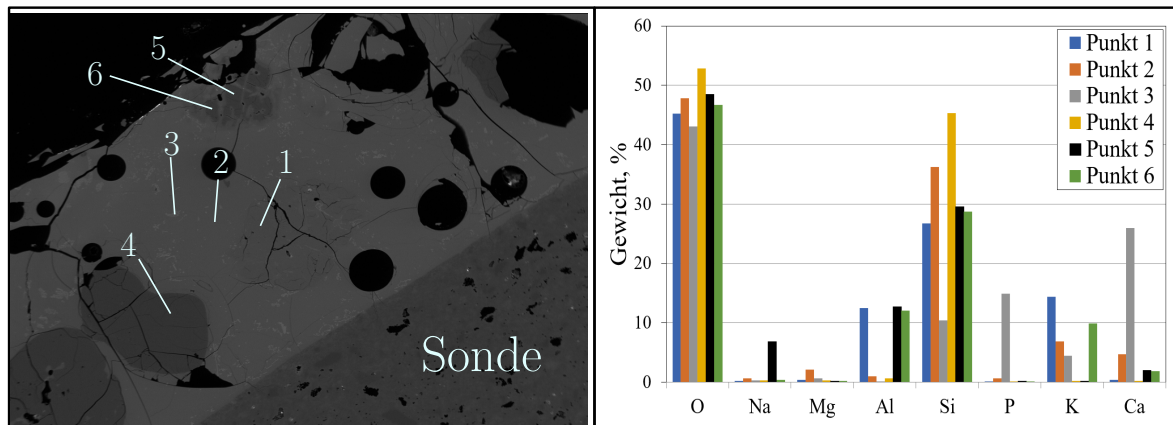


Abbildung 4.25: SEM-Bild und EDX-Punktanalyse der Biomasse Switchgras auf der ungekühlten Keramiksonde,  $T_w = 1100\text{ °C}$ ,  $\lambda = 1,2$

## 4.6 Bestimmung der amorphen und kristallinen Strukturen

Die Analyse der Ascheproben von vier Biomassen (HHS, Holzstaub, Gärreste, Getreidereststoffe), die dem Reaktor (Port-3) bei der Durchführung der Ablagerungsuntersuchungen entnommen wurden, erfolgte anhand der Röntgendiffraktometrie (XRD). Die festen Konversionsrückstände, die typischerweise in der Feuerung zurückbleiben, können aus amorphen sowie kristallinen Strukturen bestehen. In Abbildung 4.26 – 4.29 werden die kristallinen Strukturen dargestellt, die den aus Port-3 entnommenen Flugaschen der Biomassen HHS, Holzstaub, Getreidereststoffe und Gärreste.

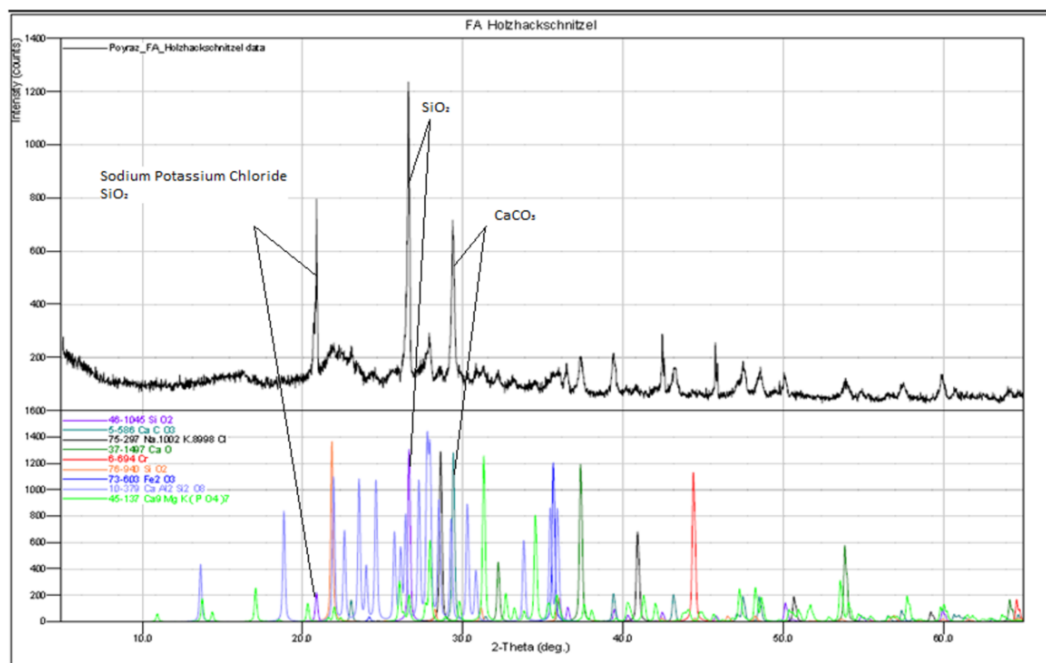


Abbildung 4.26: Messergebnisse der Röntgendiffraktometrieanalyse für Biomasse HHS (Darstellung im Großformat befindet sich im Anhang)

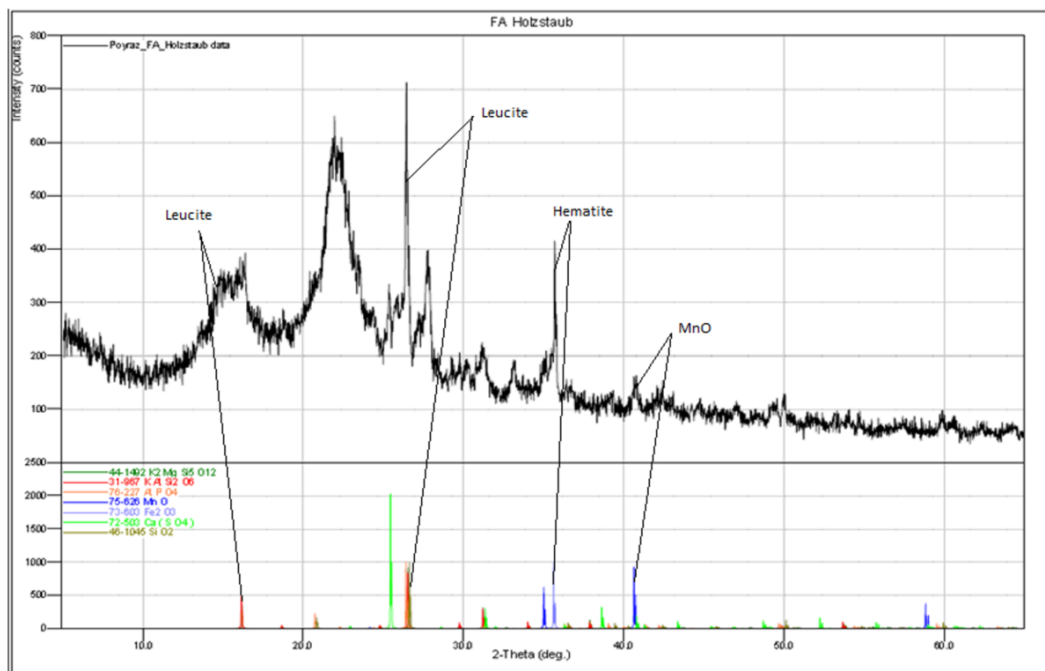


Abbildung 4.27: Messergebnisse der Röntgendiffraktometrieanalyse für Biomasse Holzstaub (Darstellung im Großformat befindet sich im Anhang)

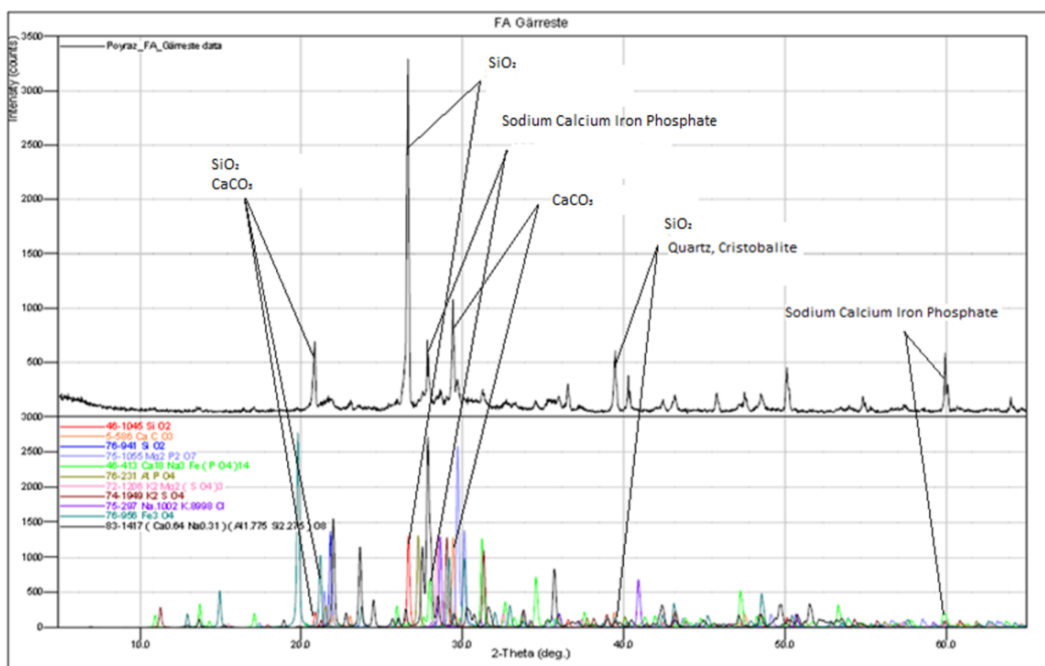


Abbildung 4.28: Messergebnisse der Röntgendiffraktometrieanalyse für Biomasse Gärreste (Darstellung im Großformat befindet sich im Anhang)



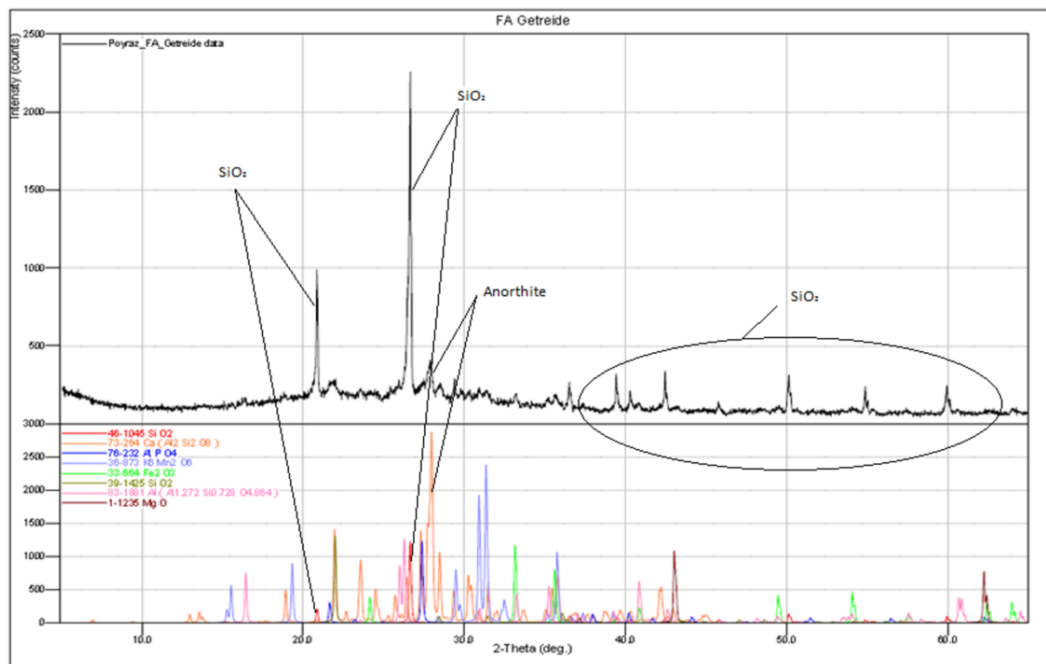


Abbildung 4.29: Messergebnisse der Röntgendiffraktometrieanalyse für Biomasse Getreidereststoffe (Darstellung im Großformat befindet sich im Anhang)

## 4.7 Bestimmung der Alkalien mit Flammenphotometer

Zum Verständnis der Mechanismen von Ablagerungen bei der Verbrennung von Biomasse wurden die Alkali- und Erdalkaligehalte in den Biomassen und deren Aschen mithilfe von Flammenphotometrie analysiert. Das hauptsächliche Ziel besteht in der Bestimmung der Alkalien, die bei der Verbrennung in Gasphase vorliegen, sowie in der Ermittlung einer Korrelation für die Ablagerung. Die Biomasse und deren bei den Untersuchungen aus dem Reaktor (Port-3) entnommenen Ascheproben wurden dafür im ersten Schritt mithilfe des Mikrowellengeräts aufgeschlossen. Mit einem Flammenphotometer wurden diese im Anschluss analysiert. Dadurch wird zeitgleich die Ermittlung der Bestandteile an Natrium, Kalium und Calcium ermöglicht. Die jeweiligen Messwerte für die entsprechenden Versuchsreihen werden in den Tabellen 4.8 und 4.9 aufgezeigt.

Alle Biomassen, die untersucht wurden, zeigen einen niedrigen Gehalt an Natrium zwischen 0,3 ppm (Holzstaub) und 1,5 ppm (Getreidereststoffe). Dagegen variieren die Kaliumgehalte zwischen 2,5 ppm bei Holzstaub und 54,3 ppm bei den Gärresten. Die größte Menge an Calcium (Erdalkali) weist die Pappel mit 34,75 ppm auf, wohingegen der geringste Calciumgehalt bei PKE mit 2,1 ppm ermittelt wurde. Die gemessenen

Werte knüpfen an die Konzentration der Spezies in der Probenaufschlusslösung an.

Tabelle 4.8: Gehalte an Alkalien in Biomassen in Vol.-ppm

<b>Brennstoff</b>	<b>In Biomasse</b>		
	<b>Natrium [ppm]</b>	<b>Kalium [ppm]</b>	<b>Calcium [ppm]</b>
Holzhackschnitzel	0,55	7,90	12,90
Holzstaub	0,30	2,50	4,30
Gärreste	1,40	54,30	4,00
Getreidereststoffe	1,50	29,75	3,10
Pappel	0,60	27,45	34,75
Switchgras	0,40	6,10	7,10
Palmkernexpeller	0,50	32,15	2,10

Bezüglich der Alkaliegehalte wurden bei den Messwerten der drei Versuchsreihen mit Flugaschen durchweg höhere Werte erreicht. Die Aschemenge in der Aufschlusslösung stimmt nicht mit der Menge an Asche überein, die bei der Verbrennung der analysierten Menge an Brennstoff entsteht.

Tabelle 4.9: Gehalte an Alkalien in Flugaschen am Port-3 in Vol.-ppm

<b>Brennstoff</b>	<b>In Flugasche</b>		
	<b>Natrium [ppm]</b>	<b>Kalium [ppm]</b>	<b>Calcium [ppm]</b>
Holzhackschnitzel	0,70	8,15	21,40
Holzstaub	0,50	3,50	12,30
Gärreste	1,80	47,40	1,65
Getreidereststoffe	1,40	28,45	1,50
Pappel	0,70	19,65	51,20
Switchgras	0,60	12,30	21,15
Palmkernexpeller	1,10	18,70	1,20

Zur Gewährleistung von Vergleichbarkeit hinsichtlich der Messwerte erfolgt eine Umrechnung der Messwerte der Brennstoffe auf die wasserfreie Bezugsbasis und die Messwerte der Aschen auf den wasserfreien Brennstoff.

Für die Umrechnung gilt [49]:

$$w_i = \frac{c_i \cdot V}{m} \cdot \frac{100}{100 - W_i} \quad (4.6)$$

Mit:

$w_i$ : Konzentration des Elements in der Probe auf wasserfreier Bezugsbasis in mg/g,

$c_i$ : Konzentration des Elements im verdünnten Proben-Aufschluss in mg/L,

$V$ : Volumen der verdünnten Proben-Aufschlusslösung in mL,

$m$ : Eingewogene Probenmenge in mg,

$W_i$ : Wassergehalt in der Analysenprobe in Gew.-%

Die Ergebnisse der Flugascheproben werden durch die Anwendung der Umrechnungsformel (4.6) auf die verwendete Aschemenge bezogen. Bei der Multiplikation mit dem Aschegehalt der Biomassen( $A_i$ ) erfolgt das Ergebnis hinsichtlich der wasserfreien Biomasse [49].

$$w_{i,BS} = \frac{w_{i,Asche} \cdot A_i}{100} \quad (4.7)$$

In Tabelle 4.10 werden die umgerechneten Messergebnisse dargestellt, die in mg pro g wasserfreiem Brennstoff angegeben werden. Verglichen mit dem Holzstaub, der den geringsten Natriumgehalt mit 0,07 mg enthält, weist die Biomasse Getreidereststoffe mit 0,34 mg fünfmal so viel Natrium auf. Zudem sind die hohen Werte für Kalium besonders auffallend, beispielsweise erreichen die Gärreste mit 12,05 mg Kalium den höchsten Wert, wohingegen Holzstaub mit 0,55 mg den niedrigsten Gehalt an Kalium enthält. Die höchsten Calciumgehalte wurden in den holzartigen Biomassen ermittelt, wobei die Pappel 7,66 mg und das Holzhackschnitzel 2,79 mg Calcium aufweist. Bei Palmkernschalen wurde mit 0,45 mg der niedrigste Wert an Calcium erfasst.

Tabelle 4.10: Gehalte an Alkalien in Biomassen bezogen auf wasserfreie Bezugsbasis

Brennstoff	In Biomasse		
	Natrium [mg/g BS]	Kalium [mg/g BS]	Calcium [mg/g BS]
Holzhackschnitzel	0,12	1,71	2,79
Holzstaub	0,07	0,55	0,94
Gärreste	0,31	12,05	0,89
Getreidereststoffe	0,34	6,70	0,70
Pappel	0,13	6,05	7,66
Switchgras	0,09	1,35	1,57
Palmkernexpeller	0,11	6,85	0,45

Die Tabelle 4.11 bietet eine Übersicht über die Ergebnisse der Ascheproben. Die aus dem Versuchsreaktor (Port-3) entnommenen Flugascheproben weisen 0,01 mg – 0,31 mg Natrium pro Gramm Brennstoffeinsatz abhängig vom Brennstoff auf. Die Flugaschen der Gärreste erreichen den höchsten Natrium- (0,31 mg) sowie Kaliumgehalt (8,22 mg). Dagegen wurden die niedrigsten Werte bei Holzstaub für die Elemente Natrium und Kalium jeweils mit 0,01 mg und 0,04 mg gemessen. Die Flugasche von Pappel wies die höchste Konzentration an Calcium mit 5,62 mg auf, während die Werte zwischen 0,1 mg (Palmkernschalen) und 0,88 mg (Holzhackschnitzel) bei den weiteren Ascheproben lagen.

Tabelle 4.11: Gehalte an Alkalien in Flugaschen am Port-3 bezogen auf wasserfreie Bezugsbasis

<b>Brennstoff</b>	<b>In Flugasche</b>		
	<b>Natrium [mg/g BS]</b>	<b>Kalium [mg/g BS]</b>	<b>Calcium [mg/g BS]</b>
Holzhackschnitzel	0,03	0,33	0,88
Holzstaub	0,01	0,04	0,13
Gärreste	0,31	8,22	0,29
Getreidereststoffe	0,21	4,19	0,22
Pappel	0,08	2,16	5,62
Switchgras	0,02	0,47	0,81
Palmkernexpeller	0,09	1,50	0,10

Ein Teil der Alkalien innerhalb der Brennkammer befand sich im gasförmigen Zustand. Außerdem konnten die Feinpartikel, die auch Alkalien und Erdalkalien (Calcium) beinhalten, bei der Flugaschenentnahme nicht eingesammelt werden. Die wachsende Entfernung zur Brennerflamme bewirkte eine Reduzierung der Temperatur innerhalb des Brennraums, was zum Niederschlagen der Gasphasenspezies (Kondensation) oder zur Thermophorese führte.

## 5 Phasenumwandlungen in der Asche

Anhand der festgestellten Phasenumwandlungen, Reaktionen und Wechselwirkungen von Asche wird deutlich, dass Silikate auf verschiedene Arten an der Asche- und Ansatzbildung im Kraftwerkskessel mitwirken können. Dessen komplexe Auswirkung auf die Ansatzbildung kann im Einzelnen nur schwer nachvollzogen werden. Durch das Überschreiten der Temperaturen einiger Silikate im Feuerraum bilden sich Schmelzen, die die Verschlackungsprozesse im Kraftwerkskessel entscheidend beeinflussen [114, 140]. Eine wichtige Rolle spielt der Prozess  $\text{SiO-CaO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  bei den Phasendiagrammen der FactSage-Database (Abbildung 5.1), wenn die sich auf  $\text{Ca-Na-K-Si-O}$  beschränken. Aus einem Phasendiagramm kann daher abgelesen werden, bei welcher Temperatur und welchem Druck ein Stoff im physikalischen Zustand vorliegt. Wie aus Phasendiagrammen, die aus der FactSage-Database entnommen wurden, zu erkennen ist, zeigen die Verbindungen von Calcium mit Silizium bei einem Druck von 1 bar im Vergleich zu Kalium und Natrium, in einer unterschiedlichen Zusammensetzung, eine hohe Schmelztemperatur. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass die Aschen von Biomassen, die einen hohen Gehalt an Calcium und Silizium enthalten, nur wenige eutektische Mischungen aufweisen. Trotz der wenigen eutektischen Mischungen kann der feinkörnige Quarz mit verschiedenen Komponenten in der Asche reagieren und somit kann es bei niedriger Temperatur zur Bildung von silikatischen Schmelzen kommen [9], die das Wachstum der Ablagerung ermöglicht.

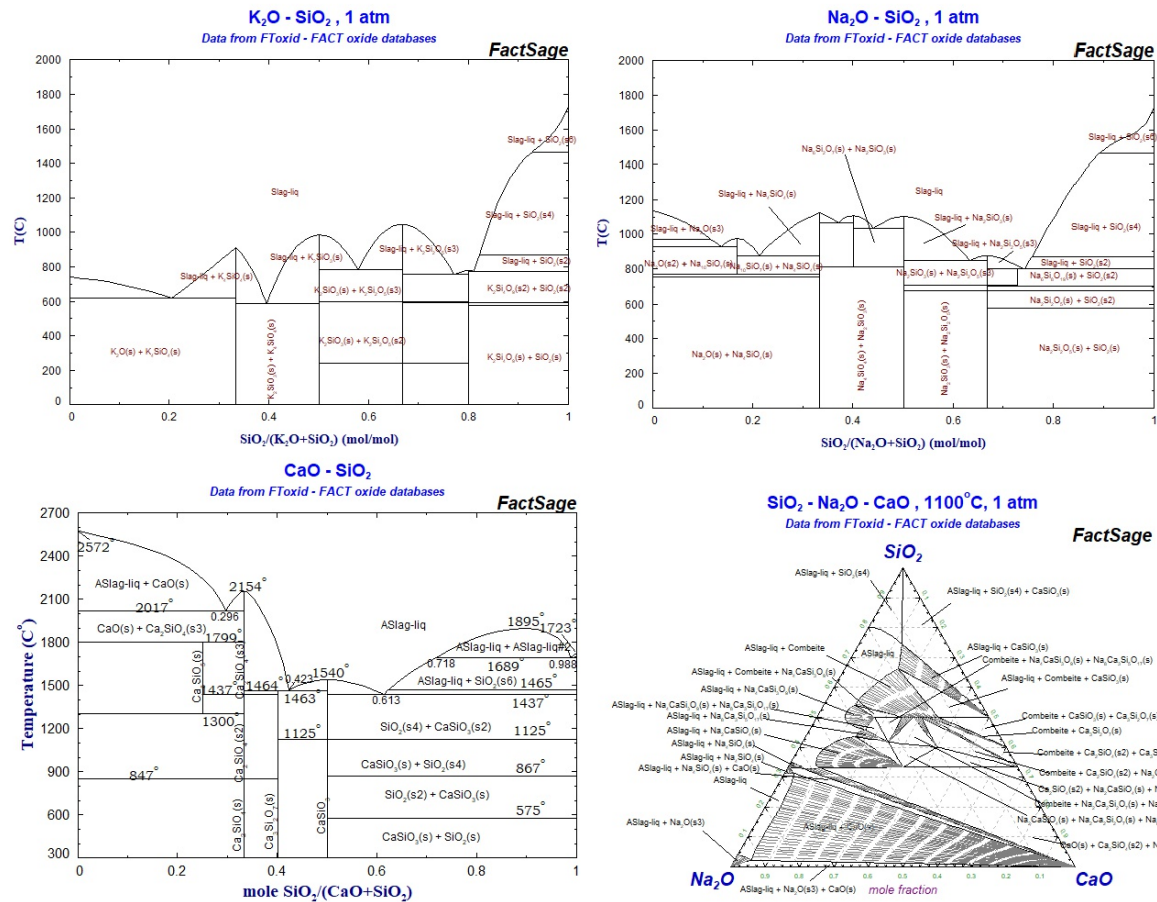


Abbildung 5.1: Die Phasendiagramme von  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  (Darstellung im Großformat befindet sich im Anhang)

Genauso beachtenswert ist sind der Gehalt an Phosphor und dessen Verbindungen, da Phosphor die Verbindungen gegenüber Silizium dominiert und sich bei der Verbrennung der phosphorreichen Biomassen mehr die Phosphate gegenüber als Silikate bilden. Die landwirtschaftlichen Biomassen hingegen haben eine niedrigere Schmelztemperatur bei den Verbindungen von Phosphaten [89, 105]. Eine niedrige Schmelztemperatur weist der Brennstoff bei hohem Gehalt an P und K durch die Alkaliphosphaten  $\text{KPO}_3$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  auf [89, 90]. Des Weiteren können sich bei Alkaliphosphate höhere Schmelztemperaturen durch Reaktionen einschließlich Ca und Mg bilden. Hierbei ist zu beachten, wieviel Ca in bezug auf die Menge an P vorhanden ist. Ist der Ca Gehalt jedoch größer in Bezug auf P, ist davon auszugehen, dass die stabilste Phosphorverbindung Hydroxylapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) sein wird [90].

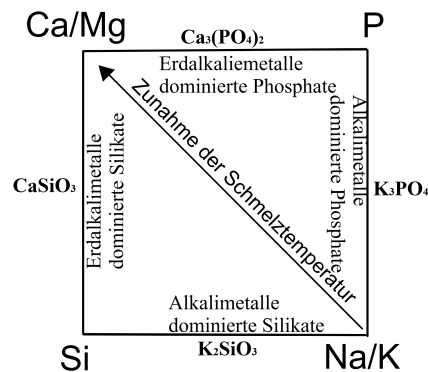


Abbildung 5.2: Zusammenfassung des Schmelzverhaltens [105]

## 5.1 Thermochemisches Gleichgewicht

Die Ascheeigenschaften bzw. die Aschebildungen sind je nach Brennstoffherkunft unterschiedlich. Eine Prognose der komplexen, zur Aschebildung führenden Prozesse mithilfe der Gleichgewichtsmodellierung mit Methoden, wie der Minimierung der Gibbschen Freien Energie konnte erfolgreich durchgeführt werden [12, 142]. Dadurch konnten anschließend Computerprogramme, wie FactSage, entwickelt werden, wodurch die Zusammensetzung und Phase der Asche ermittelt werden kann [12]. Aufgrund der geforderten Präzision an eine thermodynamische Datenbank der zu untersuchenden Arten ist diese Programme nur eingeschränkt nutzbar. Zur Bewertung der Aschetransformationsreaktionen sind der Druck, die Verbrennungstemperatur, die Brennstoffzusammensetzung sowie die Luftzahl notwendig. Die Gleichgewichtsbedingungen werden aufgrund der verfügbaren Verweilzeit und der Ofentemperatur festgestellt [141]. Zur Bestimmung der Ablagerungen sollen die thermochemischen Gleichgewichtsberechnungen herangezogen werden. Die Messung der amorphen und kristallinen Strukturen in den aus Port-3 entnommenen Flugaschen erfolgt mithilfe der Röntgendiffraktometrieanalyse, wie bereits in Kapitel 4.6 erörtert wurde. Eine vollständige Begründung der Ablagerung bei einer erhöhten Temperatur der Partikel konnte durch diese Messungen, aufgrund der qualitativen Messergebnisse, jedoch nicht gefunden werden. Ein wichtiger Gesichtspunkt zur Bestimmung der Ablagerungen ist zu klären, wie hoch die Gas-, Flüssig- und Festphasenanteile der Flugaschen der Biomassen am Ablagerungsort sind.

Wie bereits erwähnt und in Abbildungen 5.3 und 5.4 zu erkennen, weisen die Aschen mit der Zunahme des Gehaltes von K, Na und P einen niedrigen und mit der Zunahme

des Gehaltes von Ca, Mg und Si eine hohe Schmelztemperatur auf. Aus diesem Grund ist auch zu erwarten, dass durch erhöhte Mengen von Ca, Mg und Si in Asche, ein hoher Festphasenanteil erreicht wird.

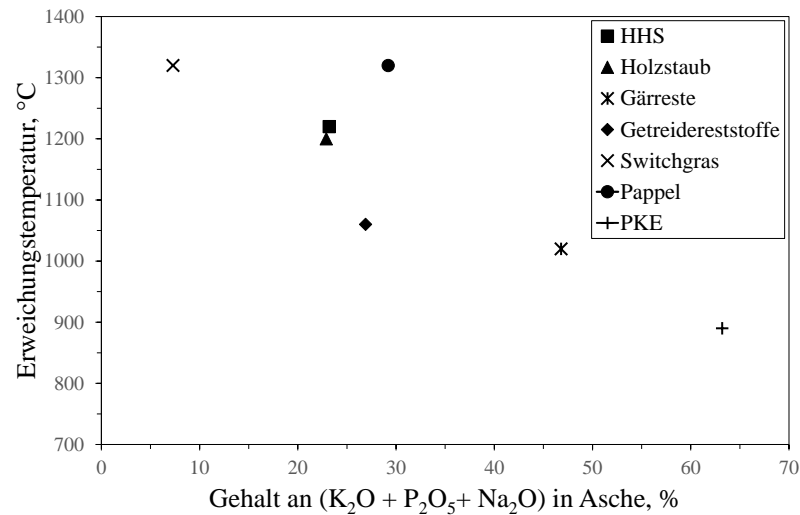


Abbildung 5.3: Die Erweichungstemperatur der Aschen als Funktion des Gehaltes an (K<sub>2</sub>O+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+N<sub>2</sub>O) (berechnet durch die Röntgenfluoreszenzanalyse)

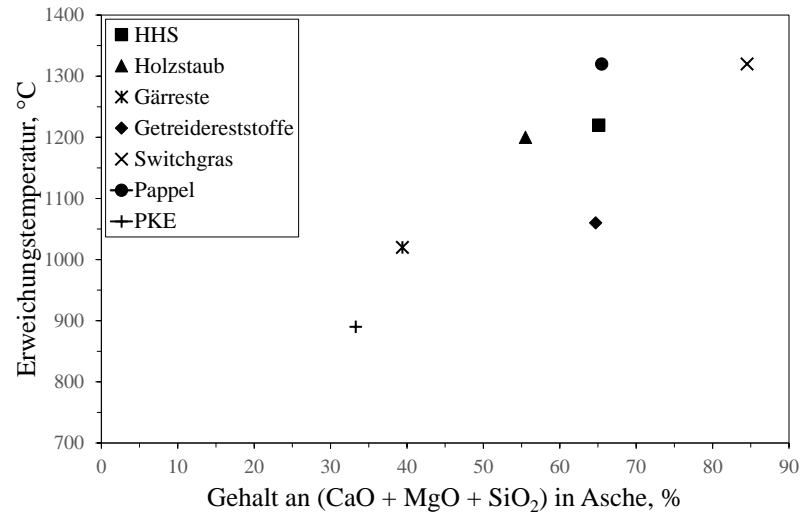


Abbildung 5.4: Die Erweichungstemperatur der Aschen als Funktion des Gehaltes an (CaO+MgO+SiO<sub>2</sub>) (berechnet durch die Röntgenfluoreszenzanalyse)

Um diese Annahme zu bestätigen wurden vereinfachte Gleichgewichtsberechnungen bei der Modellierung mithilfe von FactSage durchgeführt. Wie auch oben schon erwähnt, geben die Ergebnisse nur eine grobe Einschätzung über das thermochemische Gleichgewicht, da in der Software für die ganzen Aschezusammensetzungen keine passende



Database zur Verfügung steht. Die Elementar- und Kurzanalysen der Biomassen und die Partikelgrößen der Mineralien wurden im Hinblick auf die Berechnungen zunächst nicht einbezogen. Die Röntgenfluoreszenzanalysen der Biomassenaschen wurden für die gesamten thermochemischen Berechnungen bei einem konstanten Druck von 1 bar durchgeführt. In Tabelle 5.1 werden die bei 1100 °C und 900 °C in FactSage ermittelten Moleküle, die große Massen aufweisen, aufgeführt.

Tabelle 5.1: Die mit FactSage berechneten festen und flüssigen Mineralien (a) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 1100$  °C,  $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 900$  °C,  $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde,  $T_s = 600$  °C, d) wassergekühlte Metallsonde,  $T_s = 115$  °C)

HSS	Holzstaub	Gärreste	Getreidereststoffe	Switchgras	Pappel	PKE
CaO (s)	CaO (s)	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (l)	K <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (l)	SiO <sub>2</sub> (s)	CaO (s)	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (l)
K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (l)	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (l)	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (s)	SiO <sub>2</sub> (s)	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (s)	K <sub>2</sub> O (l)	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)
Ca <sub>7</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub> (s)	Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (s)	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (s)	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (s)	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (s)	Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (s)	Ca <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>21</sub> (s)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	MnO (s)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (s)	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (s)	K <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (s)	NaMgP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (s)
KAlO <sub>2</sub> (s)	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	MgO (s)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)
Ca <sub>2</sub> FeO <sub>5</sub> (s)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	NaMgPO <sub>4</sub> (s)	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (s)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	K <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (l)
MgO (s)	MgO (s)	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (s)	KCl (l)	CaSiTiO <sub>5</sub> (s)	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s)	CaO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> (l)
Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (s)	KAlO <sub>2</sub> (s)	K <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (l)	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (s)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (s)	AlPO <sub>4</sub> (s)
Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (s)	Na <sub>4</sub> TiO <sub>4</sub> (l)	KAlSiO <sub>4</sub> (s)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	ZnO (s)	KCl (l)
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (s)	(MnO)(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (s)	Na <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)	MnSiO <sub>3</sub> (s)	KAlO <sub>2</sub> (s)	FeO <sub>4</sub> P (s)
KCl (l)	Ca <sub>7</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub> (s)	MgTiO <sub>3</sub> (s)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ti (s)	ZrSiO <sub>4</sub> (s)	KCl (l)	Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)
Na <sub>4</sub> TiO <sub>4</sub> (l)	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)		Mn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (s)	Na <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)	SrO (s)	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (s)
MnO (s)	KCl (l)		ZrSiO <sub>4</sub> (s)	SrSO <sub>4</sub> (s)	K <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (s)	CuO (s)
CaZrO <sub>3</sub> (s)	NiO (s)			ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s)	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	
NiO (s)	CaZrO <sub>3</sub> (s)				Cu <sub>2</sub> O (s)	
					Rb <sub>2</sub> O (l)	
Ablagerungsraten, %						
a	2,35	2,30	1,52	1,37	4,76	1,16
b	0,51	0,55	0,19	0,37	0,41	0,93
c	0,3	0,25	0,14	0,22	0,17	0,31
d	1,47	1,69	0,54	0,56	1,94	0,95

Die Mengen der Mineralien, die in Tabelle 5.1 abgebildet werden, wurden bei den thermochemischen Berechnungen von FactSage quantitativ berechnet. Für HSS wurde hinsichtlich der höheren Partikeltemperatur ein Festphasenanteil von etwa 73,2 % ermittelt, während dieser Anteil für Switchgras 98,4 %, für Holzstaub 71,5 %, für Getreidereststoffe 56,1 %, für Gärreste 55,7 %, für Pappel 80,1 % und für PKE 61,6 % betrug.

Am Anfang der Ablagerungsuntersuchungen wurden Port-3 bzw. die Ablagerungssonden mittels einer hochauflösenden Hochgeschwindigkeitskamera erfasst. Die Aufnahmebilder sind in Abbildung 5.5 zu sehen.

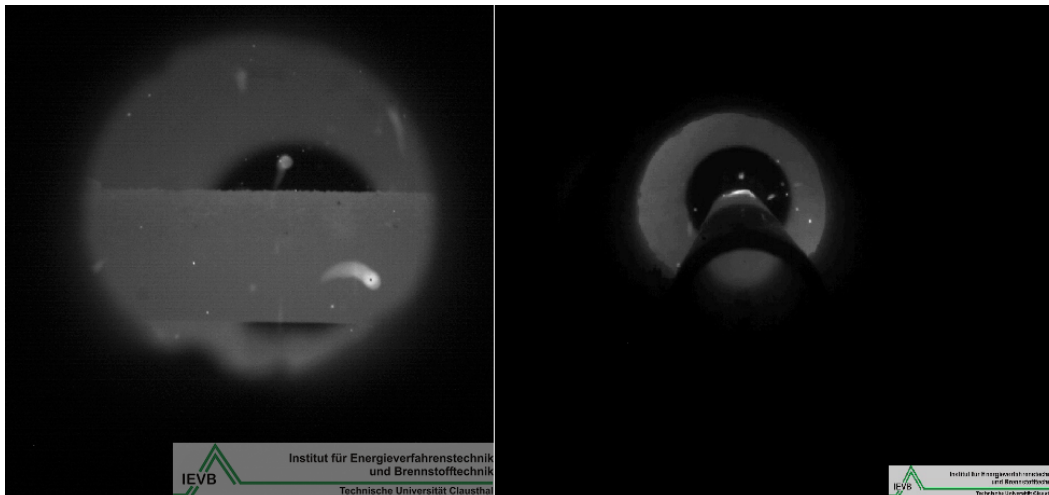


Abbildung 5.5: Bilder aus der Videoaufnahme in Port-3

Die Ablagerung wird bei einer Wandtemperatur von  $T_w = 1100\text{ °C}$  und  $900\text{ °C}$ , wie bereits erläutert, größtenteils durch einen direkten Aufprall der Aschepartikel beeinflusst. Bei dieser Aufnahme konnte beim Aufprall der Partikel auf die Sonde zwei unterschiedliche Verhaltensweisen beobachtet werden. Die erste Verhaltensweise zeichnet sich dadurch aus, dass sich die auf die Sonde aufprallenden Aschepartikel nach einer kurzen Zeit durch eine kleine Selbstzündung von der Sonde trennen. Die zweite Verhaltensweise nimmt hierbei einen anderen Verlauf. Bei diesem Aufprall können die Partikel ohne jegliche Formänderung oder mit einer nur kleinen Formänderung von der Sonde wieder abprallen. Es gibt auch noch andere Verhaltensmöglichkeiten. So können sich die Partikel nach dem Aufprall teilweise zerteilen oder ganz auf der Sonde bleiben bzw. kleben (Abbildung 5.5 rechts). Wie Kleinhans u. a. [81] auch verdeutlichen, ist das Verhalten der Partikel von dessen Eigenschaften und der Oberfläche abhängig. Das Haftverhalten der Partikel wird unter anderem durch die Partikeleigenschaften (Schmelzanteil, Viskosität), kinetische Energie der Partikel, die Partikelform und die Verformung beim Aufprall, den Einschlagswinkel, und die Oberflächenrauigkeit, beeinflusst.

In Abbildung 5.6 wird das mögliche Szenario für ein Partikel, das auf eine saubere Sonde trifft, dargestellt. Wenn die kinetische Energie des Partikels höher als die beim Aufprall abgegebene Energie ist, wird er abprallen. Der Partikel kann auf der Oberfläche bleiben, wenn seine kinetische Energie während des Aufpralls abgebaut wird. Mit plastischer Verformung kann der Partikel abhängig von der Viskosität und der Oberflächenspannung bei hohen Temperaturen beim Aufprall zerbrechen (Abbildung

5.5 rechts), sich ausbreiten oder spritzen [81].

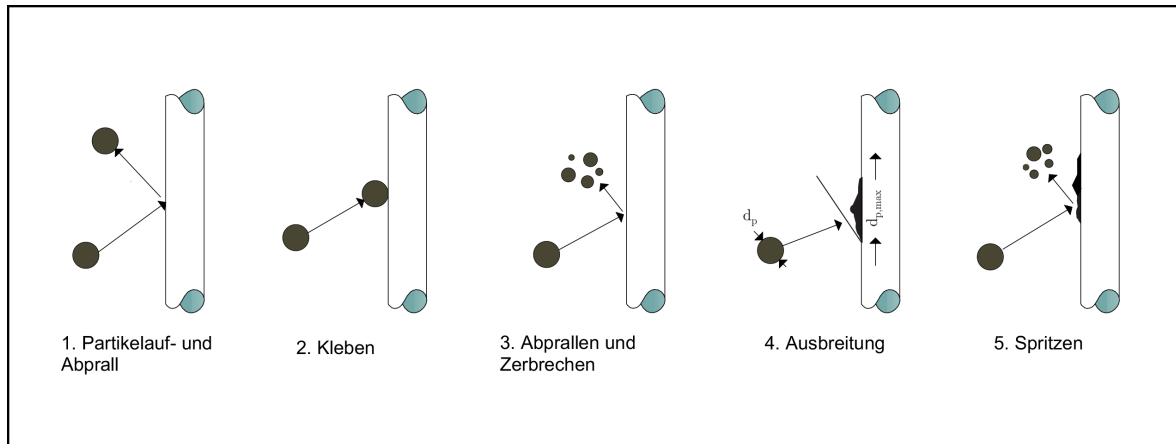


Abbildung 5.6: Partikelverhalten beim Aufprall auf die Sonde [81]

Neben diesen Ablagerungsformen der Partikel gibt es auch Mechanismen, die die Ablagerung von der Oberfläche entfernen. Die losen und pulverförmigen Anhaftungen können durch das Auftreffen von anderen Partikeln aufgrund ihrer kinetischen Energie von der Oberfläche entfernt werden oder, sobald der Ablagerungsaufbau eine kritische Dicke erreicht hat, beginnt die Außenschicht der Ablagerung aufgrund der reduzierten Wärmeübertragung zu schmelzen und kann die abgelagerte Masse durch Schwerkraft abfallen oder sich durch hohe Temperaturen auflösen. Dadurch kühlt sie ab und die äußere Ablagerungsschicht erstarrt wieder.

Die Flüssigphase spritzt meist aufgrund der kinetischen Energie der Partikel beim Aufprall auf die Ablagerungssonde. Der Restanteil, der auf der Sonde bleibt, ermöglicht die Anhaftung der Festphase. Unter der Annahme, dass die in der Festphase liegende Flugasche die Ablagerungssonde trifft und die meiste Flüssigphase beim Aufprall abspritzt, dann ermöglicht die Festphasenanteile, die in FactSage ermittelt wurden, mit den Ablagerungsraten eine lineare Korrelation wie in Abbildung 5.7 eingesetzt.

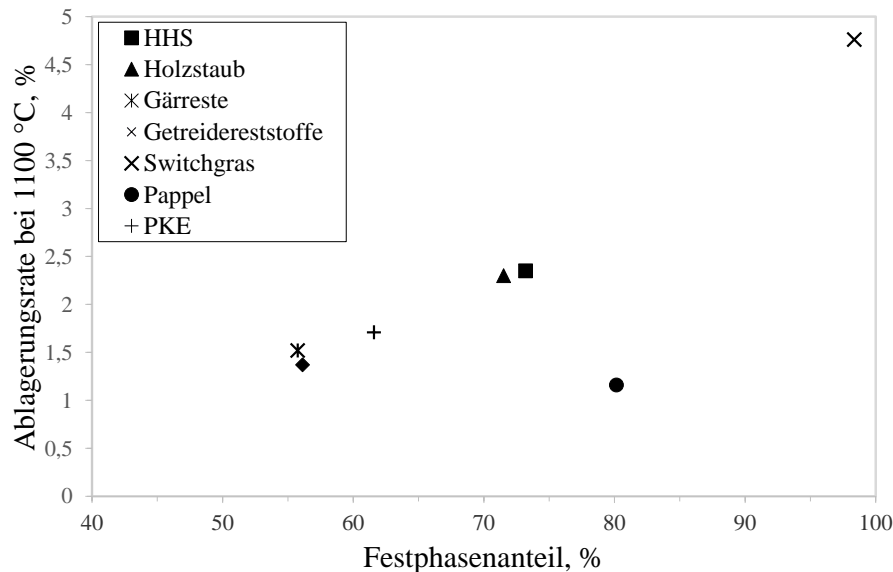


Abbildung 5.7: Die Ablagerungsrate bei 1100 °C als Funktion des Festphasenanteils der Asche (FactSage)

Obwohl die Biomasse Pappel bei hoher Temperatur verglichen mit einer Vielzahl weiterer Biomassen einen großen Festphasenanteil hinsichtlich der Flugasche aufweist, liegt eine relativ geringe Ablagerungsrate vor. An dieser Stelle muss der Frage nachgegangen werden, aus welchen festen Mineralien sich diese Flugasche zusammensetzt und ob sich der Schmelzfilm aufgrund des Aufschlags der Partikel, die teilweise geschmolzen sind, auf der Ablagerungssonde bildet. Für durchgeschmolzene Ansätze ist silikatreiches Schmelzen kennzeichnend. Größtenteils entstehen die lockeren Ansätze durch die sulfatischen Salze. Beim gleichzeitigen Auftreten beider Ansatztypen können sich gesinterte Ablagerungen bilden. Die festhaftenden Ansätze formen sich hauptsächlich durch das Schmelzen der Mineralsubstanz, die im Brennstoff enthalten ist. Die Partikel werden durch Bildung neuer Verbindungen umgesetzt und weisen innige Verknüpfungen miteinander auf [97]. Bei einer Wandtemperatur von  $T_w = 1100\text{ °C}$  sowie einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  wird die Ablagerungssonde bei der Analyse des Holzstaubs im Reaktor zuerst über zwei Stunden und im Anschluss über acht Stunden belassen. Anschließend an die Untersuchung wurde nach zwei Stunden eine Ablagerungsmasse von 0,255 g und nach acht Stunden von ca. 2,855 g ermittelt. Dafür stellt neben einer ausreichend hohen Temperatur die Anwesenheit von Netzwerkwandlern und Netzwerkbildern wie  $\text{SiO}_2$  und weiteren Silikaten die Voraussetzung dar. Beispiel für Netzwerkwandler sind die

Oxide der Brennstoffbegleiter von Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium oder Eisen. Sie können durch die Kombination mit Silizium zu niedrigschmelzenden Verbindungen bzw. Silikatgläsern geformt werden [97, 90]. Der RFA-Analyse zufolge enthält die Biomasse Switchgras einen als Oxid ermittelten Si-Anteil von 75,8 %. Ein höherer Anteil von Silikaten bzw. Silikatgläsern wird dadurch gebildet, dass eine hohe Haftung weiterer Mineralien auf der Ablagerungssonde ermöglicht wird. Im Gegensatz dazu weist die Biomasse Pappel einen als Oxid ermittelten Si-Anteil von 1,25 % auf. Dieser Anteil ermöglicht eine geringere Menge niedrigschmelzender Silikatgläser, wodurch eine niedrige Haftung weiterer Mineralien auf der Ablagerungssonde ermöglicht wird.

Um die Richtigkeit bei der Ablagerungsrate der Biomasse Switchgras in der Versuchseinstellung  $T_w = 1100\text{ °C}$  und  $\lambda = 1,2$  zu überprüfen, wurde zusätzlich ein weiteres Switchgras (Switchgras-2) hinsichtlich seiner chemischen und kalorischen Eigenschaften untersucht analysiert und die Ergebnisse wurden mit dem ersten Switchgras verglichen. Anschließend wurde die Ablagerungsuntersuchung in der Versuchseinstellung  $T_w = 1100\text{ °C}$  und  $\lambda = 1,2$  auf der ungekühlten Keramiksonde mit diesem zweiten Switchgras durchgeführt. Die in der Tabelle 5.2 dargestellten Ergebnisse zeigen einen großen Unterschied in den Aschegehalten und Aschezusammensetzungen der beiden Switchgräsern auf. Das zusätzlich untersuchte Switchgras-2 weist einen Aschegehalt von 5,78 % auf. Dieser Wert ist ca. das 3,5-Fache verglichen mit dem Aschegehalt vom ersten Switchgras, während dessen Wert bei 1,73 % liegt. In der Aschezusammensetzung weist der Anteil an Oxid ermittelten Silizium bei Switchgras-2 verglichen mit dem Switchgras einen niedrigeren Wert von 33,8 % auf. Dagegen wurde einen deutlich höheren Anteil an Oxide von Kalium mit 26,1 %, an Oxide von Calcium mit 15,9 % und an Oxide von Phosphor mit 8,11 % bei Switchgras-2 gemessen. Diese Aschezusammensetzung von Switchgras-2 führt verglichen mit Switchgras zu einer niedrigeren Ascheschmelztemperatur. Die im Labor ermittelten Ascheschmelztemperaturen liegen für Biomasse Switchgras-2 bei 970 °C ( $T_A$ ), 1160 °C ( $T_C$ ) und 1240 °C ( $T_D$ ), während diese Schmelztemperaturen für Biomasse Switchgras bei 1320 °C ( $T_A$ ), 1520 °C ( $T_C$ ) und 1570 °C ( $T_D$ ) gemessen wurden.

Tabelle 5.2: Brennstoff- und Ascheanalysen der Biomassen Switchgras

Biomasse	Switchgras	Switchgras-2	Biomasse	Switchgras	Switchgras-2
Immediatanalyse Ma.-%, i.an			Röntgenfluoreszenzanalyse, Ma.-%		
Wasser	10,4	7,00	SiO <sub>2</sub>	75,8	33,8
Asche 550 °C	1,73	5,87	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,44	1,35
Flüchtige Anteil	74,6	70,9	TiO <sub>2</sub>	0,47	0,12
Fixer Kohlenstoff	13,2	16,2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,44	1,26
Elementaranalyse Ma.-%, i.an			MgO	1,85	5,58
C	44,3	43,8	CaO	6,86	15,9
H	5,72	5,88	Na <sub>2</sub> O	0,31	0,43
S	0,04	0,08	K <sub>2</sub> O	3,92	26,1
N	0,37	0,56	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,06	8,11
Cl	0,03	n.b.	SO <sub>3</sub>	1,52	3,73
O	37,5	36,8	MnO	0,09	0,51
Kalorifische Daten MJ/kg, i.an			ZrO <sub>2</sub>	0,08	0,01
Heizwert	15,78	17,24	Cl	0,05	3,44
Brennwert	17,28	18,24	ZnO	0,03	0,16
			SrO	0,02	0,07
			CuO	0,02	0,03
			Br	-	0,02

Die in der Versuchseinstellung  $T_w = 1100$  °C auf der ungekühlten Keramiksonde ermittelte Ablagerungsrate von Switchgras-2 wurde mit den anderen Biomassen in Abbildung 5.8 aufgeführt. Die auf der ungekühlten Keramiksonde entstandene Ablagerungsmasse wurde für Switchgras-2 durch Abwiegen ermittelt und lag bei 6,072 g. Dies entspricht einer Ablagerungsrate von 1,65 %. Diese Ablagerungsrate ist relativ kleiner verglichen mit der Ablagerungsrate vom ersten Switchgras. Die abweichenden Ablagerungsraten lassen sich dadurch begründen, dass die Biomassen Switchgras und Switchgras-2 die unterschiedlichen Aschezusammensetzungen aufweisen. Die Flugasche vom Switchgras-2 beinhaltet bei dieser Temperatur einen höheren Anteil der flüssigen Phase, die beim Aufprall auf die Ablagerungssonde mehr spritzt, jedoch aufgrund der Aschezusammensetzung einen geringeren Anteil an Silikaten bzw. Silikatgläsern, die die Haftung weiterer Partikel auf der Ablagerungssonde ermöglichen.

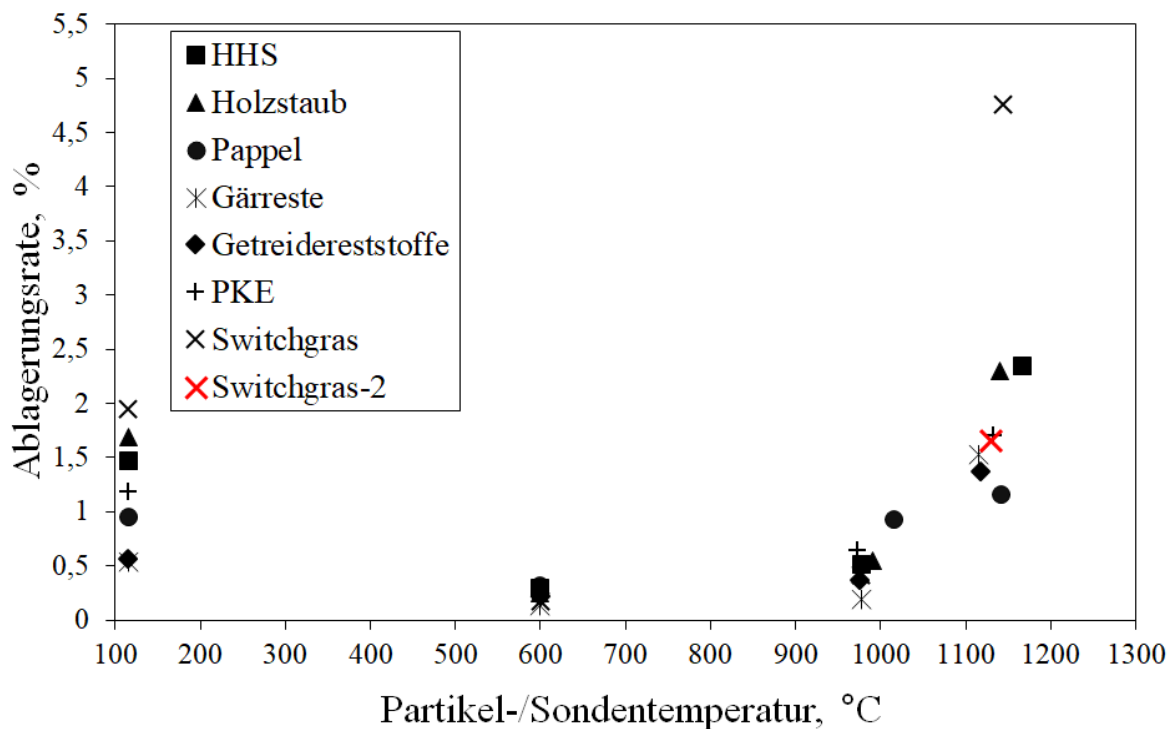


Abbildung 5.8: Die Ablagerungsrate als Funktion der Partikeltemperatur mit der Biomasse Switchgras-2

## 5.2 Einfluss von Kondensation und Thermophorese auf die Ablagerung

Der Verlauf der Reaktionen folgt in realen Feuerungsanlagen mit den entsprechenden Bedingungen vielmehr parallel. Diesbezüglich hängt der Reaktionsverlauf maßgeblich von den Bedingungen der thermo-chemischen Umwandlung (die Verweilzeit, Verbrennungstemperatur und Luftzufuhr) ab. Zwischen den Komponenten in der Gasphase und denen in der Asche enthaltenen besteht demnach ein enger Zusammenhang. Demzufolge ist eine gemeinsame Betrachtung erforderlich. Diese gasförmigen Verbindungen können sowohl durch Abkühlung, Übersättigung als auch durch die chemischen Reaktionen mit weiteren Abgaskomponenten zu festen Partikeln reagieren [99].

Die Abgabe der Alkalien aus der Umwandlung und Zersetzung von Aschenmineralien in Hochtemperaturumgebungen in die Gasphase ist weiterhin möglich. Die Freisetzung der Alkalien in Form von Salz ist maßgeblich vom Chlorgehalt abhängig. Chloride entstehen in zwei Schritten: zunächst bei einer Temperatur von  $< 500$  °C beim Prozess

des Erhitzens und der Pyrolyse, bei dem Cl als HCl freigesetzt wird. Zudem erfolgt die Bildung der Chloride bei einer Temperatur von  $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  während dem Ausbrennen der Partikel, wobei Cl als KCl oder NaCl verdampft. Aus der Verbrennung von Biomasse entsteht vorrangig K bei der Freisetzung von Alkali. Unter den Bedingungen nasser Brennstoffe mit geringem Chlor- und Schwefelgehalt stellt KOH das dominant freigesetzte Alkalimetall bezüglich der Verbrennung von Biomasse dar [99].

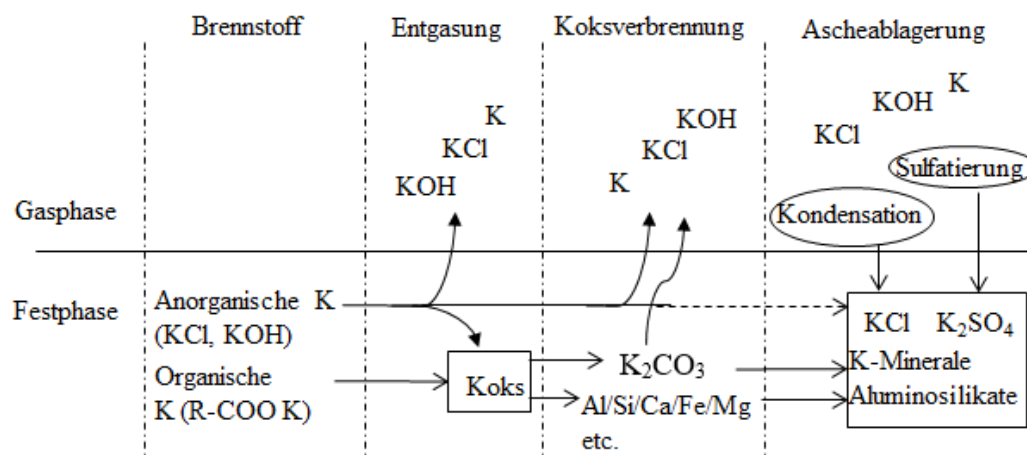


Abbildung 5.9: Die Umwandlung von Kalium in der Verbrennung [142]

Wenn das Rauchgas bei hoher Temperatur mit vielen Grob- und Feinpartikeln die relativ kühle Oberfläche berührt, werden grobe Ascheteilchen Trägheitseinflüsse verursachen, was ein dominanter Prozess und für die Schlackenbildung verantwortlich ist. Dann kommt es an den Wärmeübertragungsflächen zu einer heterogenen Kondensation zwischen den bereits vorhandenen Aschepartikeln und den Dämpfen von flüchtigen Verbindungen im Rauchgas. Wenn die Abkühlrate hoch ist, kann es zu einer lokalen Übersättigung von Salzen, von anderen Molekülen sowie Aluminosilikaten kommen und zur Bildung neuer Partikel durch Keimbildung führen.

Wie in Kapitel 4.7 bereits beschrieben, wurden die Gehalte an Alkalien K, Na und Erdalkali Ca in Biomassen und Flugaschen mittels Flammenphotometer bestimmt und die Tabelle 5.3 gibt einen Überblick über die gesamten Alkalien, die bei der Untersuchungen in die Gasphase umgewandelt wurden.



Tabelle 5.3: Gesamte Alkalien und Erdalkalien in Gasphase oder in Feinpartikel während der Ablagerungszeit

Brennstoff	Gesamt in Gasphase oder in Feinpartikel (Port-3)			
	Natrium [g]	Kalium [g]	Calcium [g]	Natrium+Kalium +Calcium [g]
Holzhack- schnittzel	0,58	8,83	12,22	21,63
Holzstaub	1,49	12,65	20,09	34,23
Gärreste	0	28,34	4,44	32,78
Getreide- reststoffe	0,94	18,07	3,46	22,46
Pappel	0,34	26,61	13,95	40,90
Switchgras	0,51	6,35	5,49	12,35
Palmkern- expeller	0,15	38,84	2,54	41,53

Um die gasförmigen Komponenten und deren Anteile im FactSage-Programm richtig zu bestimmen, sind die Temperatur, der Druck und die Brennstoffzusammensetzung sowie die Luftzahl notwendig. Die luftgekühlten und wassergekühlten Ablagerungsversuche wurden bei einer Wandtemperatur von  $T_w = 900\text{ °C}$  sowie einer Luftzahl von  $\lambda = 1,8$  durchgeführt. Dabei wurde die Oberflächentemperatur der Sonde auf  $600\text{ °C}$  bzw.  $115\text{ °C}$  gesenkt. Im FactSage Programm wurden die Luftzahl mit  $\lambda = 1,8$  und ein Druck von 1 bar eingegeben. Es wurde festgestellt, dass die wichtigsten bei der Verbrennung von Biomassen gebildeten gasförmigen Komponenten HCl, KCl, KOH, NaCl, NaOH,  $K_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$  sind. In Abbildung 5.10 wurde der Verbrennungsversuch der Biomasse HHS ausgewertet und dabei die Stoffmengenanteile der gasförmigen Komponenten in Abhängigkeit der Temperatur eingetragen. Die Diagramme für die weiteren Biomassen befinden sich im Anhang.

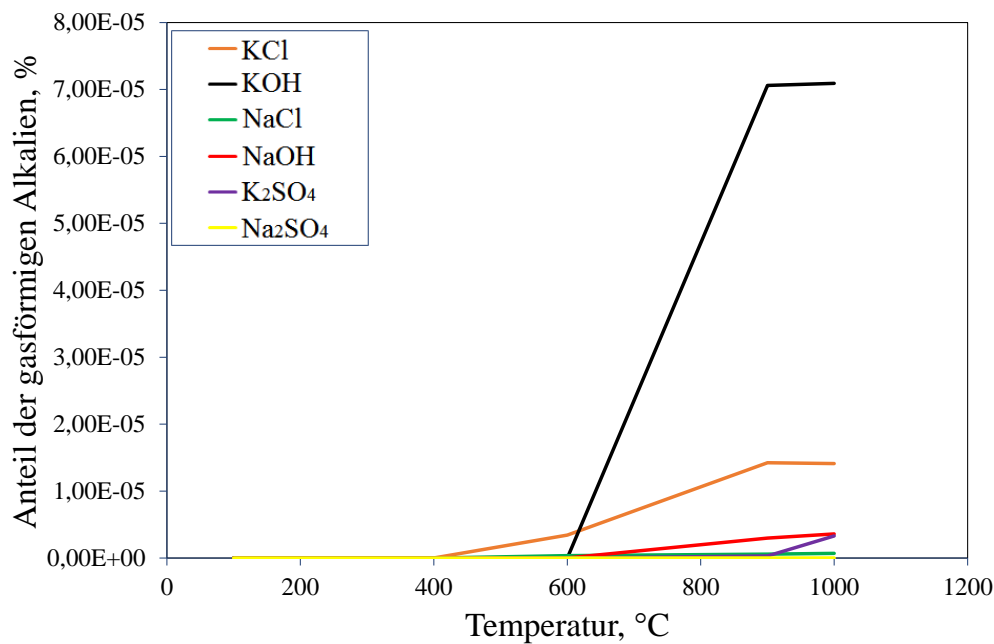


Abbildung 5.10: Stoffmengenanteile der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastemperatur für die Biomasse HHS (FactSage)

Anhand des Diagramms ist zu erkennen, dass die Gasmoleküle zwischen 400 °C (KCl) und 600 °C in den gasförmigen Zustand übergehen. Bei den SEM/EDX-Analysen wurde auf der luftgekühlten Sonde Chlor nachgewiesen, da bei dieser Temperatur die Kondensation der Gasphasenspezies beginnt. Zudem kondensiert dieser Teil der Alkalien auf der Ablagerungssonde wieder. Trotz dieser Erkenntnis gibt es für unsere Untersuchungen keine direkte Korrelation zwischen den Alkalimengen in Gasphase und der Ablagerungserhöhung bei 115 °C. Der Temperaturunterschied zwischen Abgas und Oberfläche der wassergekühlten Ablagerungssonde beträgt mehr als 800 °C. Dies führt zu einer schnellen Abkühlung der Flugaschenpartikel während der Bewegung in der thermischen Grenzschicht auf der Sonde. Bei diesem Temperaturunterschied beginnt daher ebenfalls die Thermophorese mit der Ablagerung durch die Kondensation. Oft handelt es sich dabei um Oxide wie SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Silikate. Mit der zunehmenden und dicker werdenden Ascheschicht wird gleichzeitig die isolierende und reflektierende Wirkung immer stärker [114]. Zudem treten vor allem sulfatisch zusammengesetzte Ablagerungen bei der Niedertemperaturverschmutzung auf. Benson u.a. und Hurley & Benson [27, 114] beobachteten, dass sich die Ansätze ohne Beteiligung von Schmelze oder Kleber allein durch Ablagerung von  $\mu\text{m}$  großen CaO-Partikeln

mittels Thermophorese, Partikelanflug und -aufprall und Eddy-Diffusion bilden. Die CaO-Partikel werden nach ihrer Ablagerung durch chemische Reaktion mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  aus dem Rauchgas sulfatiert und treten in Form von  $\text{CaSO}_4$  und Aluminosilikaten als verfestigendes Bindemittel in den Ansätzen auf. Aus diesem Grund werden bei der SEM-EDX-Punktanalyse an vielen Stellen verschiedene Anteile an Calcium erfasst.

## 5.3 Abschätzung des Verschlackungs- und Korrosionsrisikos mithilfe von Kennzahlen und Indizes

In Bezug auf die Praxis können zur vorausschauenden Bewertung von Brennstoffeigenschaften handhabbare Indizes (siehe Kapitel 2.4.2) eingesetzt werden, um das Verschlackungs- und Korrosionsrisiko einzuschätzen. Diese basieren auf der Aschezusammensetzung bzw. den aschebildenden Elementen, die im Brennstoff enthalten sind. Kapitel 2.5.2 führt beispielhaft eine Zusammenstellung maßgeblicher Kenngrößen auf. Zudem können weitere Kennzahlen aus den Analysendaten herangezogen werden, um eine Abschätzung der Korrosions- und Verschlackungsneigung zu ermöglichen, wie beispielsweise das Base-Säure-Verhältnis (engl. Slagging Index), die Chlorkorrosionskennzahl, der Alkali-Index sowie das Schwefel-zu-Chlor-Verhältnis. Für jede dieser Kennzahlen erfolgt eine entsprechende Definition der Bereiche mit der Angabe einer Gefährdungseinteilung in gering, mittel und groß. Dadurch kann eine Biomasse abhängig von der verwendeten Kennzahl bzw. vom Index als gering, mittel oder stark verschlackungs- bzw. korrosionsgefährdend kategorisiert werden. Jedoch konnten nicht alle aufgeführten Kennzahlen aufgrund der Kennzahlengleichung des jeweiligen Gültigkeitsbereichs plausible Werte für die Bewertung ermöglichen. Generell basieren diese auf empirischen, aus einer Vielzahl von Untersuchungen der Kohleverbrennung abgeleiteten Ansätzen. Die geringe Aussagefähigkeit der Kennzahlen liegt in an den komplexen Vorgängen der Ascheumwandlung, Gasfreisetzung und Belagbildung, so dass eine Wiedergabe dieser Vorgänge durch einfache Kennzahlen nicht möglich ist. Bei dem Großteil der Biomassen wird eine relativ starke Streuung des Gefährdungspotentials ersichtlich. Diese Streuung kann dadurch begründet werden, dass die komplexen Vorgänge der Ascheumwandlung, der Freisetzung sowie Ablagerung von Aschebestandteilen, der Mehrphasenthermodynamik des Schmelzens sowie der Reaktionen von Aschebestandteilen mit den Kesselmaterialien nicht mit einfachen algebraischen Gleichungen dargestellt werden können.

Grundsätzlich kann die Nutzung derartiger Kennzahlen nicht empfohlen werden [6].

Tabelle 5.4: Verschlackungszahlen und -indizes der Biomassen (a) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 1100\text{ °C}$ ,  $\lambda = 1,2$ , b) ungekühlte Keramiksonde,  $T_w = 900\text{ °C}$ ,  $\lambda = 1,8$ , c) luftgekühlte Keramiksonde,  $T_s = 600\text{ °C}$ , d) wassergekühlte Metallsonde,  $T_s = 115\text{ °C}$ )

Index/Kennzahl	HHS	Holzstaub	Pappel	Switchgras	PKE	Getreidereststoffe	Gärreste
Base/Säure-Verhältnis, $R_{B/S}$	5,81	6,92	57,10	0,19	3,40	0,48	3,75
Babcock-Index, $R_s$	0,17	0,42	1,71	0,01	0,71	0,09	0,90
Teunezahl, $R$	0,22	0,19	0,02	7,11	0,60	5,19	0,48
Alkali-Kennzahl, $AK$	1,62	1,25	0,23	2,31	1,96	6,46	2,44
Fouling-Index	106,3	125,2	1286,4	0,82	76,23	8,11	93,46
Eisen+Calcium-Index, $Fe+Ca$	53,80	46,50	61,54	9,30	8,10	8,70	23,70
Alkaliindex, $AI$	0,18	0,05	0,53	0,05	0,47	0,70	1,28
	<b>Ablagerungsraten, %</b>						
a	2,35	2,30	1,52	1,37	4,76	1,16	1,71
b	0,51	0,55	0,19	0,37	0,41	0,93	0,64
c	0,30	0,25	0,14	0,22	0,17	0,31	0,27
d	1,47	1,69	0,54	0,56	1,94	0,95	1,19

## 5.4 Einfluss der Ascheschmelztemperatur auf Ablagerung

Häufig erfolgt die Nachfrage einfacher Korrelationen für eine praxistaugliche, schnelle Prognose des Ascheschmelzverhaltens. Die Erhöhung der Ablagerungsmasse mit der Temperatur der Partikel konnte bei den Versuchen aufgezeigt werden. Bei höheren Partikeltemperaturen bzw. Oberflächentemperatur der Ablagerung wird ebenso eine Steigerung der Ablagerung bzw. Ablagerungsrate ersichtlich. Auf einer heißen Oberfläche mit der Ablagerungszeit und Temperatur steigt diese Erhöhung exponentiell. Ungeachtet dieser Erhöhung konnte keine direkte Korrelation mit den Ascheschmelztemperaturen festgestellt werden (Abbildung 5.11).

## 5.4 Einfluss der Ascheschmelztemperatur auf Ablagerung

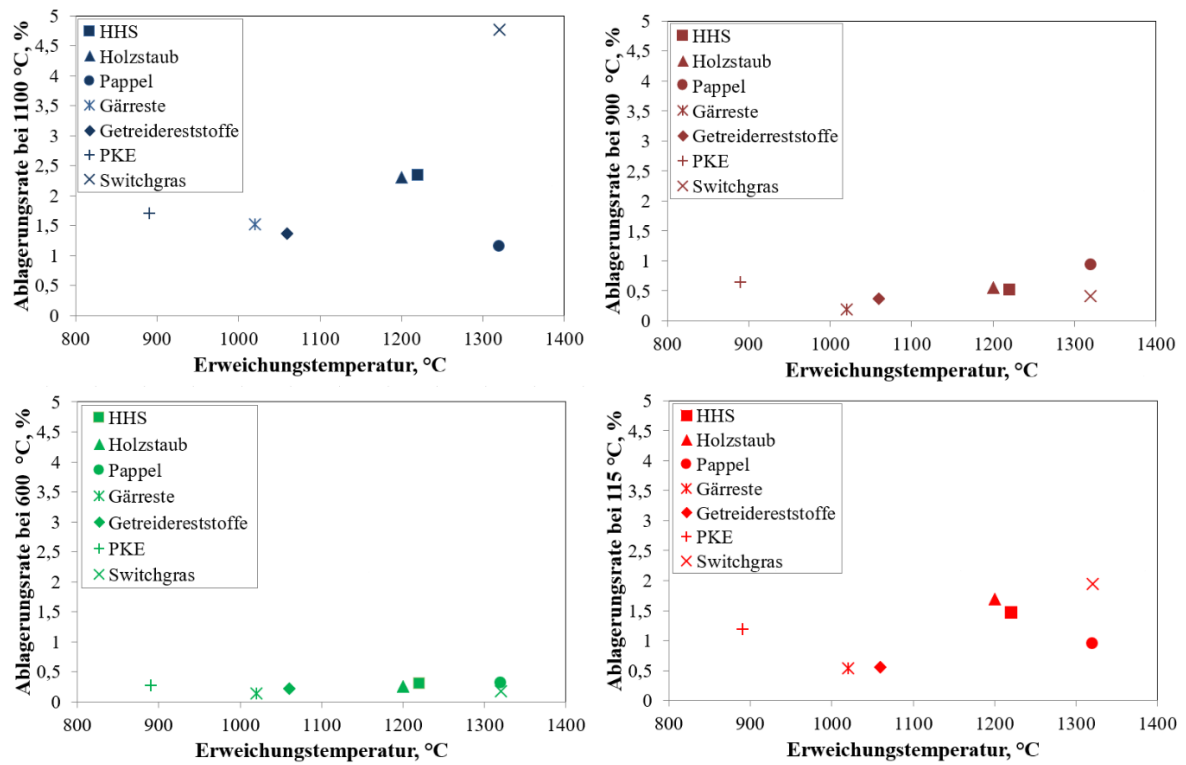


Abbildung 5.11: Die Ablagerungsraten als Funktion der Erweichungstemperatur



## 6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war eine umfassende Studie über die unterschiedlichen Ascheablagerungen bei Staubfeuerung, die sich bei der Verbrennung von sieben Biomassen bilden, zu erstellen. Die für diese Arbeit ausgewählten, zerkleinerten Biomassen sind: Holzhackschnitzel, Holzstaub, Pappel, Gärreste, Getreidereststoffe, Switchgras und Palmkernschalen. Im Zuge dieser Arbeit wurde auch eine umfassende Datenbank der untersuchten Biomassen mit Ihren mechanischen Eigenschaften, der Brennstoffanalysen, der Aschechemie, dem Verbrennungs- und Ascheablagerungsverhalten sowie mit den Ablagerungsraten und -strukturen erstellt.

Das Untersuchungsprogramm umfasste grundsätzlich drei Schritte:

1. Die Laboranalyse von den untersuchten Biomassen sowie die Zerkleinerung der Biomassen und die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit der Siebanalyse, die Bestimmung der Zusammensetzung, die Herstellung der Asche im Laborofen für die Röntgenfluoreszenzanalyse und deren Durchführung, die Bestimmung der Zündtemperatur im Zündofen.
2. Mit 15 kW thermischer Brennstoffleistung erfolgten die Verbrennungs- und Verschlackungsexperimente in der vertikalen Feuerungsanlage, dem sog. Verschlackungsreaktor des IEVB.
3. Laboranalyse der Flugaschen- und der Ablagerungsproben sowie die Analysen mit Hilfe des Röntgendiffraktometers (XRD), des Rasterelektronenmikroskops (SEM/EDX) und des Flammenphotometers.

Aufgrund der verschiedenen Ablagerungsmechanismen kann eine Ansatzbildung durch Flugasche entstehen. Diese hängt sowohl von der Brennstoffzusammensetzung als auch von den Parametern der Feuerungsanlage ab. Die Biomassen bzw. deren Aschen, die in verschiedene Gruppen gegliedert wurden, wurden auf ihre brennstofftechnischen Merkmale hin untersucht. Dabei verläuft die Einteilung der Brennstoffeigenschaften aufgrund von chemischen, kalorischen sowie mechanischen Kriterien. Die Temperatur

im Kraftwerkskessel bedingt sowohl die Struktur als auch die Zusammensetzung der Ablagerung. Zur Bestimmung des Verbrennungsverhaltens, der Verschlackungsneigung und der Ablagerungseigenschaft der eingesetzten Biomassen in Staubfeuerung wurde die Verbrennung der Biomassen in verschiedenen Temperaturbereichen am IEVB-Verschlackungsreaktor überprüft und zudem Ablagerungsversuche durchgeführt. Für jede Biomasse wurden insgesamt zwei Verbrennungs- und vier Ablagerungsuntersuchungen durchgeführt. Zum einen wurde für die durchgeführten Versuche eine Wandtemperatur von 1100 °C und eine Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  eingerichtet, zum anderen betrug die Wandtemperatur der zweiten Versuchseinstellung 900 °C und die Luftzahl  $\lambda = 1,8$ . Im Messpunkt von Port-3, der mit 1,83 m vom Brenner entfernt liegt, wurden die ungekühlten Keramik-, luftgekühlten Keramik und wassergekühlten Metall-Ablagerungssonden eingeführt und dort zur Untersuchung der Verschlackungsneigung der Biomassen über zwei Stunden belassen. Die Oberflächentemperatur wurde hinsichtlich der luftgekühlten Keramik- sowie wassergekühlten Metallsonde konstant auf 600 °C und 115 °C gehalten. Die Abgaskomponenten O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und NO, die durch die Verbrennung entstehen, wurden an bestimmten Messpunkten im Reaktor gemessen. Nach den durchgeführten Experimenten lässt sich folgendes sagen:

- i) Nach der Zerkleinerung weisen alle Biomassen ähnliche Korngrößenverteilungen auf.
- ii) Alle untersuchten Biomassen lassen sich hinsichtlich der flüchtigen Bestandteile durch einen hohen Gehalt kennzeichnen, wodurch lediglich ein niedriger Restkoksanteil zurückbleibt. Der geringe Aschegehalt der Biomasse wird besonders bei Holzstaub deutlich, da er nur einen Wert von 0,5 % aufweist, während er beispielsweise bei den Gärresten bei einem Wert von 7,3 % liegt.
- iii) Die Brenn- und Heizwerte der Biomassen sind aufgrund ihrer Zusammensetzung im Vergleich zur Kohle geringer. Der Heizwert (i.an) weist eine Variation zwischen 14,2 MJ/kg und 17,4 MJ/kg auf.
- iv) Die Aschenzusammensetzungen sind je nach Biomasse sehr unterschiedlich. Die Ascheproben der holzartigen Biomassen (HHS, Holzstaub und Pappel) enthalten den niedrigsten und die halmgutartige Biomasse (Switchgras) den höchsten Anteil an Silizium. Dagegen weisen die holzartigen Biomassen den höchsten Anteil an Ca auf. Die Analysen der Laboraschen ergaben den geringsten Gehalt an Kalium für das Switchgras, dagegen einen deutlich höheren Gehalt an Phosphor für Palmkernschalen (PKE).



- v) Die Zündtemperatur, die bei der Zündverzögerung von 150 ms ermittelt wurde, beträgt verglichen mit allen untersuchten Biomassen bei den Gärresten mit 623 °C die niedrigste und bei den PKE mit 733 °C die höchste Zündtemperatur.
- vi) Aufgrund des hohen flüchtigen Anteils der Biomassen wurden auch keine Schwierigkeiten hinsichtlich der Zündung der Biomassepartikel im Reaktor festgestellt.
- vii) Bei keiner der Flammen wurde eine Temperatur von 1200 °C überschritten. Bezüglich dieser Flammentemperaturen nimmt das ‚Thermische NO‘ aus praktischer Sicht eine relativ geringe Rolle ein und kann demzufolge vernachlässigt werden. Die NO-Konzentration für alle untersuchten Biomassen ab Port-3 bleibt konstant. Der NO-Anteil in den Versuchen mit  $\lambda = 1,8$  beträgt in der Abgaszusammensetzung in Port-4 zwischen 100 ppm und 900 ppm. In den mit einer höheren Flammentemperatur bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  durchgeführten Versuchen steigt der NO-Anteil um ca. 50 ppm – 550 ppm an und erreicht dadurch einen NO-Anteil von ca. 150 ppm – 1450 ppm, der wiederum mit den Sekundärmaßnahmen teilweise reduziert werden kann.
- viii) Die Umwandlungsrate des Brennstoff-Stickstoffs betrug in den Versuchen mit  $\lambda = 1,8$  zwischen 14 % (Getreidereststoffe) und 60 % (HHS), in den Versuchen mit  $\lambda = 1,2$  zwischen 13 % (Gärreste) und 61 % (HHS).
- ix) Die gemessenen CO-Werte in Port-3 waren relativ gering. In Port-4 lagen die Emissionswerte dagegen mit  $\lambda = 1,8$  nahe Null und in den Versuchen mit  $\lambda = 1,2$  um 100 ppm.
- x) In allen durchgeführten Versuchen betrug der Ausbrandgrad des Aschengehalts in den Versuchen mit  $\lambda = 1,8$  in Port-3 zwischen 91,56 % und 99,30 % und in Port-4 zwischen 96,30 % und 99,70 %. Die ermittelten Ausbrandanteile in den Versuchen mit  $\lambda = 1,2$  weisen in Port 3 in der Ascheprobe für alle Biomassen über 93 % und in Port 4 zwischen 95,6 % und 99,86 % auf. Die Biomasse wird demnach nahezu vollständig verbrannt.
- xi) In den Untersuchungen mit der Wandtemperatur von 1100 °C lag die Ablagerungsrate auf der ungekühlten keramischen Ablagerungssonde etwa bei 1,4 % bis 4,76 %. Diese Ablagerungsrate sank in den Untersuchungen bei einer Wandtemperatur von 900 °C auf der ungekühlten keramischen Ablagerungssonde auf 0,2 % - 0,9 %.

- xii) Im Vergleich zur ungekühlten Ablagerungsuntersuchung sanken diese Werte deutlich bei einer Sondentemperatur von 600 °C. Bei dieser Temperatur wurden Ablagerungsraten zwischen 0,14 % und 0,31 % gemessen.
- xiii) Die Oberflächentemperatur der Ablagerungssonde bzw. die Partikeltemperatur bei der ungekühlten ( $T_s > 900$  °C) und teilweise bei der luftgekühlten Ablagerungssonde ( $T_s = 600$  °C) übersteigt die Kondensationstemperatur von Alkalisalzen, sodass diese in diesem Temperaturbereich in der Gasphase vorliegen können. Somit ist die Ablagerung hauptsächlich durch einen direkten Aufprall von Aschepartikeln bedingt und die Kondensation von Alkalisalzen spielt hierbei keine Rolle (siehe Abbildung 6.1).
- xiv) Bei der wassergekühlten Metallsonde sind die Einflüsse von Kondensation und Thermophorese zu erkennen (siehe Abbildung 6.1). Die Untersuchungen weisen im Vergleich zu den luftgekühlten Keramiksonden einen Anstieg der Ablagerungsraten bei einer Sondentemperatur von 115 °C nach. Die Messwerte liegen bei 0,54 % bis 1,94 %.
- xv) Die Aschepartikel auf der ungekühlten Keramiksonde, die in den Untersuchungen bei  $T_w = 1100$  °C abgelagert wurden, sind komplett geschmolzen bzw. festgeklebt, wobei die Aschepartikel, die bei  $T_w = 900$  °C abgelagert wurden, teilweise lockerer waren, aber auch geschmolzen sind.
- xvi) Die Ablagerungen sind auf der luftgekühlten Keramiksonde bei 600 °C ziemlich locker. Aufgrund der kondensierenden Alkalien, Aluminosilikaten und der Mineralien, die durch Thermophorese abgelagert wurden, sind die Aschepartikel auf der wassergekühlten Metallsonde bei 115 °C teilweise festgeklebt.
- xvii) Bei den Versuchen wurde eine Erhöhung der Anhaftungswahrscheinlichkeit und eine Korrelation mit der Partikeltemperatur festgestellt (siehe Abbildung 6.1). Die Ablagerung bzw. Ablagerungsrate steigt bei höheren Temperaturen. Diese Erhöhung auf einer heißen Oberfläche verläuft mit der Ablagerungszeit exponentiell. Ungeachtet dieser Erhöhung konnte keine direkte Korrelation mit den Aschenschmelztemperaturen festgestellt werden.
- xviii) Die Kennzahlen können aus den Analysendaten zur Ermöglichung einer Abschätzung der Korrosions- und Verschlackungsneigung abgeleitet werden. Generell basieren diese auf empirischen, aus einer Vielzahl von Untersuchungen der Kohlever-

brennung abgeleiteten Ansätzen und grundsätzlich kann die Nutzung derartiger Kennzahlen nicht empfohlen werden.

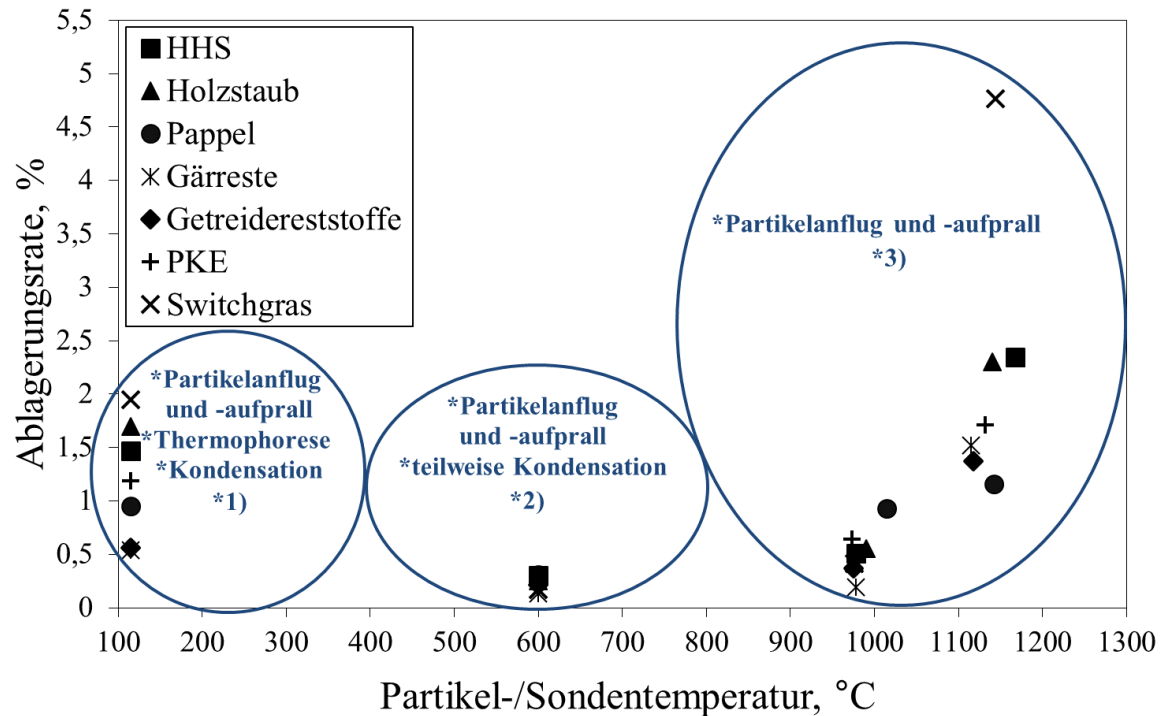


Abbildung 6.1: Die Ablagerungsmechanismen als Funktion der Partikel-Sondentemperatur (\*1)teilweise geklebte aber lockere Ablagerung, \*2)nicht geschmolzene lockere Ablagerung, \*3)geschmolzene und festgeklebte Ablagerung)

In der experimentellen Forschung besitzt die Reproduzierbarkeit für die Sicherung der wissenschaftlichen Qualität einen hohen Wert. Unter gleichen Versuchsbedingungen müssen die ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Die Reproduzierbarkeit der Untersuchungen wurde unter gleichen Versuchsbedingungen bei  $T_s = 115\text{ °C}$  auf der wassergekühlten Metallsonde mit Holzstaub und bei  $T_w = 1100\text{ °C}$  auf der ungekühlten Keramiksonde mit PKE und Getreidereststoffen untersucht. Auf der wassergekühlten Metallsonde wurde in der Versuchseinstellung  $T_s = 115\text{ °C}$  als Ablagerungsmasse durch Abwiegen 2,0 g für Holzstaub (0,1 g geringer als Hauptversuch) ermittelt. Bezüglich der Ablagerungsmasse betrug der Wert 4,078 g (0,233 g mehr als Hauptversuch) bei PKE bei  $T_w = 1100\text{ °C}$  und 6,045 g (0,084 g geringer als Hauptversuch) bei den Getreidereststoffen. Diese Ergebnisse zeigten eine maximale Abweichung von 7,06 %.



# Literaturverzeichnis

- [1] ACCESS TO EUROPEAN UNION LAW, EUR-LEX: *Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG.* <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex%3A32009L0028>, Zuletzt geprüft am: 27.03.2019
- [2] AECKERSBERG, R. : *Schriftenreihe zur Aufbereitung und Veredlung*. Bd. 41: *Analyse des Ascheschmelzverhaltens von Holzpellets in Abhängigkeit ausgewählter Aschekomponenten: Technische Hochschule Aachen, Dissertation*. Aachen : Shaker, 2011. – ISBN 9783844003956
- [3] AGEB: *AG Energiebilanzen e.V. / Primärenergieverbrauch.* <https://ag-energiebilanzen.de/6-0-Primaerenergieverbrauch.html>.  
Version: Dezember 2018
- [4] AHO, M. ; FERRER, E. : Importance of coal ash composition in protecting the boiler against chlorine deposition during combustion of chlorine-rich biomass. In: *Fuel* 84 (2005), Nr. 2-3, S. 201–212. – ISSN 00162361
- [5] AHO, M. ; SILVENNOINEN, J. : Preventing chlorine deposition on heat transfer surfaces with aluminium–silicon rich biomass residue and additive. In: *Fuel* 83 (2004), Nr. 10, S. 1299–1305. – ISSN 00162361
- [6] AIF-IGF-VORHABEN: *Steigerung der Wirtschaftlichkeit von Biomasseheizkraftwerken auf der Basis von Pyrolyse-, Vergasungs- und Verbrennungsverfahren durch Erhöhung der Brennstoffflexibilität und eine prozessorientierte Bewertung von Biomassen: Schlussbericht zu dem IGF-Vorhaben*. Clausthal-Zellerfeld, 2014
- [7] AL-MANSOUR, F. ; ZUWALA, J. : An evaluation of biomass co-firing in Europe. In: *Biomass and Bioenergy* 34 (2010), Nr. 5, S. 620–629. – ISSN 09619534

- [8] ANTONI, O. ; KANTENWEIN, K. ; PROBST, C. ; WITSCHER, C. : *Würzburger Studien zum Umweltenergierecht*. Bd. Nr. 4a: *Auswertung politischer und technisch-ökonomischer Grundlagen der energetischen Biomassenutzung*. Stiftung Umweltenergierecht, Würzburg : Stiftung Umweltenergierecht, 2015
- [9] BABAT, S. : *Untersuchungen zur Belagsbildung und Charakterisierung der Ascheablagerungen in steinkohlegefeuerten Kraftwerken*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2016
- [10] BACKREEDY, R. I. ; FLETCHER, L. M. ; JONES, J. M. ; MA, L. ; POURKASHANIAN, M. ; WILLIAMS, A. : Co-firing pulverised coal and biomass: a modeling approach. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), Nr. 2, S. 2955–2964. – ISSN 15407489
- [11] BALAN, G. C. H.: *Untersuchungen des Partikelverhaltens und der Hochtemperatur-Chlorkorrosion bei der Flugstromverbrennung mit dotierten Brennstoffen: Forschungsschriften des Lehrstuhls für Energiesysteme, Technische Universität München, Dissertation (2014)*. 2015. – ISBN 9783843920094
- [12] BALE, C. W. ; BÉLISLE, E. ; CHARTRAND, P. ; DECTEROV, S. A. ; ERIKSSON, G. ; GHERIBI, A. E. ; HACK, K. ; JUNG, I.-H. ; KANG, Y.-B. ; MELANÇON, J. ; PELTON, A. D. ; PETERSEN, S. ; ROBELIN, C. ; SANGSTER, J. ; SPENCER, P. ; VAN ENDE, M.-A. : FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. In: *Calphad* 54 (2016), S. 35–53. – ISSN 03645916
- [13] BANSE, V. : *Experimentelle und theoretische Ermittlung des Wärmeleitkoeffizient der Asche eines Pulverförmigen Brennstoffes*, Technische Universität Clausthal, Abschlussarbeit, 2016
- [14] BAXTER, L. L.: Asch. In: Bisio, A.; Boots, S. *Encyclopedia of energy technology and the environment*, John Wiley & Sons, Inc., S. 306–321
- [15] BAXTER, L. : Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. In: *Fuel* 84 (2005), Nr. 10, S. 1295–1302. – ISSN 00162361
- [16] BAXTER, L. L.: Ash deposition during biomass and coal combustion: A mechanistic approach. In: *Biomass and Bioenergy* 4 (1993), Nr. 2, S. 85–102. [http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534\(93\)90031-X](http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534(93)90031-X). – DOI 10.1016/0961-9534(93)90031-X. – ISSN 09619534

- [17] BECKMANN, A. M. ; MANCINI, M. ; WEBER, R. ; SEEBOLD, S. ; MÜLLER, M. : Measurements and CFD modeling of a pulverized coal flame with emphasis on ash deposition. In: *Fuel* 167 (2016), S. 168–179. – ISSN 00162361
- [18] BECKMANN, A. M.: *Experiments and CFD modeling of pulverized coal flames with emphasis on fly ash deposition*, Clausthal University of Technology, Ph.D. thesis, 2016
- [19] BIOENERGIE FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V., FNR: *Bioenergie: Definition: Biomasseverordnung Richtlinie 2009/28*. <https://bioenergie.fnr.de/bioenergie/biomasse/definition/>. Version: Zuletzt geprüft am: 27.03.2019
- [20] BIOS-BIOENERGY: *Electricity from biomass – BIOS BIOENERGIESYSTEME – Research + Development*. <https://www.bios-bioenergy.at/en/working-field/research-development.html>
- [21] BÖHNING, D., BECKMANN M.: Konzepte zur Biomasse-Vergasung und -Verbrennung für die dezentrale Energieversorgung. <http://vivis.de/fachbuecher/erneuerbare-energien/188-dzev>. In: *Thomé-Kozmiensky, Karl J., Beckmann, M.; Dezentrale Energieversorgung*, S. 341–366
- [22] BOSTRÖM, D. ; SKOGLUND, N. ; GRIMM, A. ; BOMAN, C. ; ÖHMAN, M. ; BROSTRÖM, M. ; BACKMAN, R. : Ash Transformation Chemistry during Combustion of Biomass. In: *Energy and Fuels* 26 (2012), Nr. 1, S. 85–93
- [23] BRYERS, R. W.: Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 22 (1996), Nr. 1, S. 29–120. – ISSN 03601285
- [24] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE: *Primärenergieverbrauch in Deutschland 2018*. <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Infografiken/Energie/energie-primaerverbrauch.html>
- [25] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND TECHNOLOGIE: Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung: BMWi - Publikation. (September 2010)
- [26] CASTEN RÖLLIG, P. W. ; INSTITUT FÜR UMWELTSCHUTZ UND ENERGIETECHNIK, TÜV RHEINLAND SICHERHEIT UND UMWELTSCHUTZ GMBH (Hrsg.):

- Bericht über die Ergänzungsprüfung der Mehrkomponentenmeßeinrichtung MLT 1 der Baureihe NGA 2000 für die Komponenten SO<sub>2</sub>, NO und O<sub>2</sub> der Firma Fischer-Rosemount GmbH: TÜV-Bericht Nr: 936/806017/D. Köln, 30.09.1999,*
- [27] CASTILLO, J. L. ; ROSNER, D. E.: A nonequilibrium theory of surface deposition from particle-laden, dilute condensible vapor-containing laminar boundary layers. In: *International Journal of Multiphase Flow* Volume 14 (1988), Nr. 1, S. 99–120. – ISSN 03019322
- [28] CORINNE MEUNIER, JONAS STOLL, LAURA SCHOEN ; BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND, VERTRETEN DURCH DAS BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT (Hrsg.): *Erneuerbare Energien in Zahlen*. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen#statusquo>. Version: 2018
- [29] COUCH, G. : *Understanding slagging and fouling during pf combustion*. London : International Energy Agency Coal Research, IEACR, Bd. 72, 1994. – ISBN 9290292407
- [30] DAHMEN, N. ; DINJUS, E. ; KOLB, T. ; ARNOLD, U. ; LEIBOLD, H. ; STAHL, R. : State of the art of the bioliq process for synthetic biofuels production. In: *Environmental Progress & Sustainable Energy* 31 (2012), Nr. 2, S. 176–181. <http://dx.doi.org/10.1002/ep.10624>. – DOI 10.1002/ep.10624. – ISSN 19447442
- [31] DEMIRBAS, A. : Combustion characteristics of different biomass fuels. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 30 (2004), Nr. 2, S. 219–230. – ISSN 03601285
- [32] DEUERLING, C. F.: *Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer*. Berlin : Logos-Verlag, 2009. – ISBN 3832522778
- [33] DEUTSCHES BIOMASSEFORSCHUNGSZENTRUM (Hrsg.) ; FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (Hrsg.): *Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse: Kurztitel: Stromerzeugung aus Biomasse: Endbericht zur EEG-Periode 2009 bis 2011*. Leipzig, März 2012



- [34] DIN 51718:2002-06: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit.* 06.2002
- [35] DIN 51719:1997-07: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes.* 07.1997,
- [36] DIN 51720:2001-03: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen.* 03.2001
- [37] DIN 51721:2001-08: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff - Verfahren nach Radmacher-Hoverath.* 08.2001
- [38] DIN 51722-1:1990-07: *Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Stickstoffgehaltes; Halbmikro-Kjeldahl-Verfahren.* 07.1990
- [39] DIN 51724-3:2012-07: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Schwefelgehaltes - Teil 3: Instrumentelle Verfahren.* 07.2012
- [40] DIN 51730:2007-09: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens.* 09.2007
- [41] DIN 51900-1:2000-04: *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Teil 1: Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren.* 04.2000
- [42] DIN 66145: *Darstellung von Korn-(Teilchen-)größenverteilungen; RRSB-Netz.* 04.1976
- [43] DIN 66165-1:2016-08: *Partikelgrößenanalyse - Siebanalyse - Teil 1: Grundlagen.* 08.2016
- [44] DIN CEN/TS 15370-1:2006-12-01: *Feste Biobrennstoffe - Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche - Teil 1: Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen; Deutsche Fassung CEN/TS 15370-1: 2006*
- [45] DIN EN 14775:2009-04-ENTWURF: *Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes; Deutsche Fassung FprEN 14775:2009.* 04.2009
- [46] DIN EN 14780:2011-09: *Feste Biobrennstoffe - Probenherstellung; Deutsche Fassung EN 14780:2011.* 09.2011

- [47] DIN EN 14961-1:2010-04: *Feste Biobrennstoffe - Brennstoffspezifikationen und -klassen - Teil 1: Allgemeine Anforderungen; Deutsche Fassung EN 14961-1:2010*. 04.2010
- [48] DIN EN ISO 16967:2015-07: *Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung von Hauptelementen - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na und Ti (ISO 16967:2015); Deutsche Fassung EN ISO 16967:2015*. 07.2015
- [49] DIN EN ISO 16967:2015-07: *Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung von Hauptelementen - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na und Ti (ISO 16967:2015); Deutsche Fassung EN ISO 16967:2015*. 07.2015
- [50] EASTERLY, J. L. ; BURNHAM, M. : Overview of biomass and waste fuel resources for power production. In: *Biomass and Bioenergy* 10 (1996), Nr. 2-3, S. 79–92. – ISSN 09619534
- [51] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFF E.V., FNR: Gefördert durch Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft: Teil 3 - Energetische Nutzung. (2016)
- [52] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V., FNR: *Bioenergie - die vielfältige erneubare Energie*. <http://vivis.de/fachbuecher/erneuerbare-energien/188-dzev>. Version: 4. vollständig überarbeitete Auflage, Juni 2016
- [53] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V., FNR, BUNDESMINISTERIUM ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ (Hrsg.): *Bioenergie: Die vielfältige erneuerbare Energie*. 5. überarbeitete Auflage. Gölzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2013
- [54] FAGERSTRÖM, J. ; NÄZELIUS, I.-L. ; BOSTRÖM, D. ; ÖHMAN, M. ; BOMAN, C. : *Reduction of fine particle-and deposit forming alkali by co-combustion of peat with wheat straw and forest residues: Conference: Impacts of Fuel Quality on Power Production and Environment*. At Saariselkä, Lapland, Finland, 2010
- [55] FAHL, U. ; BLES, M. ; THÖNE, E. : Energiewirtschaftliche Gesamtsituation. In: *BWK - Das Energie-Fachmagazin*, Nr. 4 (2014), S. 22–38
- [56] FRANDSEN, F. J.: *Ash formation, deposition and corrosion when utilizing straw for heat and power production*. Kgs. Lyngby, Technical University of Denmark, Publishable Doctoral Thesis, 2011

- 
- [57] GALLAGHER, N. B. ; PETERSON, T. W. ; WENDT, J. O.: Sodium partitioning in a pulverized coal combustion environment: Department of Chemical and Environmental Engineering The University of Arizona Tucson, USA. In: *Symposium (International) on Combustion* 26 (1996), Nr. 2, S. 3197–3204. – ISSN 00820784
- [58] GLARBORG, P. ; MARSHALL, P. : Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates. In: *Combustion and Flame* 141 (2005), Nr. 1-2, S. 22–39. – ISSN 00102180
- [59] GÖKOGLU, S. A. ; ROSNER, D. E.: Correlation of thermophoretically-modified small particle diffusional deposition rates in forced convection systems with variable properties, transpiration cooling and/or viscous dissipation. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 27 (1984), Nr. 5, S. 639–646. – ISSN 00179310
- [60] GÖKOGLU, S. A. ; ROSNER, D. E.: Thermophoretically augmented mass transfer rates to solid walls across laminar boundary layers. In: *AIAA Journal* Vol. 24 (1986), Nr. 1, S. 172–179. – ISSN 0001–1452
- [61] GOPAN, A. ; YANG, Z. ; AXELBAUM, R. L.: Predicting particle deposition for flow over a circular cylinder in combustion environments. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 37 (2019), Nr. 4, S. 4427–4434. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.220>. – DOI 10.1016/j.proci.2018.06.220. – ISSN 15407489
- [62] HANSEN, L. A. ; FRANDSEN, F. J. ; DAM-JOHANSEN, K. ; SØRENSEN, H. S. ; SKRIFVAR, B.-J. : Characterization of Ashes and Deposits from High-Temperature Coal–Straw Co-Firing. In: *Energy and Fuels* 13 (1999), Nr. 4, S. 803–816
- [63] HARDESTY, D. R. ; BAXTER, L. L. ; HURT, R. H.: Coal Combustion Science - Quarterly Progress Report January - March 1992: In Hardesty, D. R. (Ed.) SAND92-8210. In: *Sandia National Laboratories, Livermore, California* (1992)
- [64] HENRICH, E. (Hrsg.) ; KOLB, T. (Hrsg.) ; KREBS, L. (Hrsg.) ; LEIBLE, L. E. (Hrsg.): *Gewinnung von Synthesegas aus Abfallbiomasse durch Kombination von Pyrolyse und Vergasung*. Oldenbourg Industrieverlag, Stuttgarter Berichte zur Abfallwirtschaft and 83, 2014
- [65] HILDEBRAND, V. ; RICHTER, B. ; RUTTLOFF, G. ; SZILAGYI, J. : *Experimentelle Untersuchungen zum rauchgasseitigen Ascheansatzverhalten bei der Ver-*

- brennung von Braunkohlenstaub: Schlussbericht zu dem IGF-Vorhaben 12079B.*  
Dresden, 2002
- [66] HOCHSCHULE FLENSBURG: *Prinzip und Grundlagen der Holzvergasung.*  
<https://hs-flensburg.de/ima/ret-projekte/Inhalt/Prinzip%20der%20Holzvergasung.htm>. Version: 12.08.2011 (Zuletzt geprüft am: 22.04.2019)
- [67] HOPPE, A. : *Einfluss der Alkalien bei der Ansatzbildung in Kohlenstaubfeuerungen*, Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 2005
- [68] HUG, H. : *Instrumentelle Analytik: Theorie und Praxis*. 3. überarbeitete und erweiterte Auflage. Haan-Gruiten : Europa-Lehrmittel Verlag, Europa-Fachbuchreihe für Chemieberufe, 2015. – ISBN 9783808572160
- [69] HUGO, P. ; WICKE, E. ; WURZBACHER, G. : Konzentrationsprofile vor einer im sauerstoffstrom verbrennenden kohlenstoffoberfläche—II. Berechnung der konzentrationsprofile. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 5 (1962), Nr. 10, S. 929–939. – ISSN 00179310
- [70] HUPA, M. ; KARLSTRÖM, O. ; VAINIO, E. : Biomass combustion technology development – It is all about chemical details. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 36 (2017), Nr. 1, S. 113–134. – ISSN 15407489
- [71] IACOVIDOU, E. ; HAHLADAKIS, J. ; DEANS, I. ; VELIS, C. ; PURNELL, P. : Technical properties of biomass and solid recovered fuel (SRF) co-fired with coal: Impact on multi-dimensional resource recovery value. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 73 (2018), S. 535–545
- [72] JANDER, G. ; JAHR, K. F. ; SCHULZE, G. ; SIMON, J. : *Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen*. 16. Auflage. Berlin : de Gruyter Verlag, 2003. – ISBN 3110170981
- [73] JOHANSEN, J. M. ; GADSBØLL, R. ; THOMSEN, J. ; JENSEN, P. A. ; GLARBORG, P. ; EK, P. ; MARTINI, N. de ; MANCINI, M. ; WEBER, R. ; MITCHELL, R. E.: Devolatilization kinetics of woody biomass at short residence times and high heating rates and peak temperatures. In: *Applied Energy* 162 (2016), S. 245–256. – ISSN 0306–2619
- [74] JOHANSEN, J. M. ; JENSEN, P. A. ; GLARBORG, P. ; MANCINI, M. ; WEBER, R. ; MITCHELL, R. E.: Extension of apparent devolatilization kinetics from thermally

- thin to thermally thick particles in zero dimensions for woody biomass. In: *Energy* 95 (2016), S. 279–290. – ISSN 03605442
- [75] JÖLLER, M. ; BRUNNER, T. ; OBERNBERGER, I. : Modeling of aerosol formation during biomass combustion for various furnace and boiler types. In: *Fuel Processing Technology* 88 (2007), Nr. 11-12, S. 1136–1147. – ISSN 03783820
- [76] JUSCHKA, W. ; STRUSCHKA, M. : *Verbundvorhaben: Entwicklung einer Feuerungsanlage zur energetischen Nutzung von landwirtschaftlichen Reststoffen auf Basis der AirRo-Brennertechnologie: Teilvorhaben 1: grundlegende Untersuchungen : Schlussbericht zum Vorhaben : Laufzeit: 01.08.2012 bis 30.09.2014*. <https://edocs.tib.eu/files/e01fb16/860172104.pdf>. Version: Mai 2015
- [77] KALTSCHMITT, M. (Hrsg.) ; HARTMANN, H. (Hrsg.) ; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Berlin : Springer, 2009. – ISBN 9783540850953
- [78] KALTSCHMITT, M. (Hrsg.) ; HARTMANN, H. (Hrsg.) ; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 3. Auflage. Berlin and Heidelberg : Springer Vieweg, 2016. – ISBN 978-3-662-47438-9
- [79] KASSMAN, H. ; PETTERSSON, J. ; STEENARI, B.-M. ; ÅMAND, L.-E. : Two strategies to reduce gaseous KCl and chlorine in deposits during biomass combustion — injection of ammonium sulphate and co-combustion with peat. In: *Fuel Processing Technology* 105 (2013), S. 170–180. – ISSN 03783820
- [80] KLEINHANS, U. ; RÜCK, R. ; SCHMID, S. ; HASELSTEINER, T. ; SPLIETHOFF, H. : Alkali Vapor Condensation on Heat Exchanging Surfaces: Laboratory-Scale Experiments and a Mechanistic CFD Modeling Approach. In: *Energy Fuels (Energy and Fuels)* 30 (2016), Nr. 11, S. 9793–9800
- [81] KLEINHANS, U. ; WIELAND, C. ; FRANDSEN, F. J. ; SPLIETHOFF, H. : Ash formation and deposition in coal and biomass fired combustion systems: Progress and challenges in the field of ash particle sticking and rebound behavior. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 68 (2018), S. 65–168. – ISSN 03601285
- [82] KOLB, T. ; EBERHARD, M. ; SANTO, U. ; BÖNING, D. ; SCHMID, H. ; MICHELFELDER, B. ; ZIMMERLIN, B. ; GÜNTHER, A. ; WEIGAND, P. ; MÜLLER-HAGEDORN, M. ; STAPF, D. : Der bioliq-Flugstromvergaser - ein Baustein

- der Energiewende. In: *Chemie Ingenieur Technik* 90 (2018), Nr. 1-2, S. 85–98. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201700086>. – DOI 10.1002/cite.201700086. – ISSN 0009286X
- [83] KOTZ, L. ; KAISER, G. ; TSCHÖPEL, P. ; TOELG, G. : Aufschluß biologischer Matrices für die Bestimmung sehr niedriger Spurenelementgehalte bei begrenzter Einwaage mit Salpetersäure unter Druck in einem Teflongefäß. In: *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 260 (1972), Nr. 3, S. 207–209
- [84] KUPKA, T. : *Ash deposition problems during co-firing of alternativen fuel in coal firedpower plants*, Clausthal University of Technology, Ph.D. thesis, 2009
- [85] KUPKA, T. ; ZAJĄC, K. ; WEBER, R. : Effect of Fuel Type and Deposition Surface Temperature on the Growth and Structure of an Ash Deposit Collected during Co-firing of Coal with Sewage Sludge and Sawdust †. In: *Energy and Fuels* 23 (2009), Nr. 7, S. 3429–3436
- [86] LAUNHARDT, T. : *Umweltrelevante Einflüsse bei der thermischen Nutzungsfester Biomasse in Kleinanlagen: Schadstoffemissionen, Aschequalität und Wirkungsgrad*, Department für Biogene Rohstoffe und Technologie der Landnutzung Lehrstuhl für Landtechnik der Technischen Universität München, Dissertation, 2002
- [87] LEIBLE, L. ; KÄLBER, S. ; KAPPLER, G. ; LANGE, S. ; NIEKE, E. ; PROPLESCH, P. ; WINTZER ; FÜRNISS, B. ; FZK-NACHRICHTEN (Hrsg.): *Energie aus biogenen Rest- und Abfallstoffen*. Band 36
- [88] LENZ, V. ; NAUMANN, K. ; KALTSCHMITT, M. ; JANCZIK, S. : Erneuerbare Energien. In: *BWK - Das Energie Fachmagazin* (2014), Nr. Nr. 4, S. 61–80
- [89] LI, G. ; LI, S. ; XU, X. ; HUANG, Q. ; YAO, Q. : Dynamic Behavior of Biomass Ash Deposition in a 25 kW One-Dimensional Down-Fired Combustor. In: *Energy & Fuels* 28 (2014), Nr. 1, S. 219–227. <http://dx.doi.org/10.1021/ef401530a>. – DOI 10.1021/ef401530a
- [90] LI, L. ; REN, Q. ; LI, S. ; LU, Q. : Effect of Phosphorus on the Behavior of Potassium during the Co-combustion of Wheat Straw with Municipal Sewage Sludge. In: *Energy & Fuels* 27 (2013), Nr. 10, S. 5923–5930. – ISSN 0887–0624
- [91] LI, R. ; KAI, X. ; YANG, T. ; SUN, Y. ; HE, Y. ; SHEN, S. : Release and transformation of alkali metals during co-combustion of coal and sulfur-rich wheat straw. In: *Energy Conversion and Management* 83 (2014), S. 197–202. – ISSN 01968904

- [92] LINDERMEIR, A. : Verfahrensskizze der Fischer-Tropsch-Pilotanlage. <https://www.cutec.de/fileadmin/documents/Chemische-Energiesysteme/Fischer-Tropsch-Pilotanlage.pdf>
- [93] LINDNER, E. R. ; WALL, T. F.: Sodium ash reactions during combustion of pulverised coal: Department of Chemical and Environmental Engineering The University of Arizona, Tucson, USA. In: *Symposium (International) on Combustion* 23 (1991), Nr. 1, S. 1313–1321. – ISSN 00820784
- [94] LINKA, S. : *Untersuchung der Eigenschaften von Schlacken und Schmelzen in technischen Feuerungen*, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2003
- [95] LIU, C. ; LIU, Z. ; ZHANG, T. ; HUANG, X. ; GUO, J. ; ZHENG, C. : Numerical Investigation on Development of Initial Ash Deposition Layer for a High-Alkali Coal. In: *Energy & Fuels* 31 (2017), Nr. 3, S. 2596–2606. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03043>. – DOI 10.1021/acs.energyfuels.6b03043
- [96] LIU, Y. ; CHENG, L. ; JI, J. ; WANG, Q. ; FANG, M. : Ash deposition behavior of a high-alkali coal in circulating fluidized bed combustion at different bed temperatures and the effect of kaolin. In: *RSC Advances* 8 (2018), Nr. 59, S. 33817–33827. <http://dx.doi.org/10.1039/C8RA05997G>. – DOI 10.1039/C8RA05997G
- [97] LÜTTSCHWAGER, F. : *Rauchgasseitige Korrosion von Nickelbasislegierungen für zukünftige 700°C-Dampfkraftwerke: Technische Hochschule Aachen*. Bd. 132. Jülich : Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie und Umwelt, Dissertation, 2012, 2012. – ISBN 9783893367733
- [98] MANTHEY, A. : *Bildung und Verhalten von Nebel in einem Rohrbündelkondensator*, Universität Fridericiana zu Karlsruhe, Dissertation, 2000
- [99] MASON, P. E. ; DARVELL, L. I. ; JONES, J. M. ; WILLIAMS, A. : Release of gas phase potassium during combustion - experimental and modelling observations. In: *VGB Powertech* (2017), Nr. 1/2, S. 74–77
- [100] MWABE, P. O. ; WENDT, J. O.: Mechanisms governing trace sodium capture by kaolinite in a downflow combustor: Department of Chemical and Environmental Engineering The University of Arizona, Tucson, USA. In: *Symposium (International) on Combustion* 26 (1996), Nr. 2, S. 2447–2453. – ISSN 00820784

- [101] NIKSA S.: Modeling the Pyrolysis Product Distributions from Various Coals with Flashchain: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science, S. 837–840, 1995
- [102] NUNES, L. ; MATIAS, J. ; CATALÃO, J. : A review on torrefied biomass pellets as a sustainable alternative to coal in power generation. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40 (2014), S. 153–160. – ISSN 13640321
- [103] OSOWSKI, S. ; NEUMANN, J. ; FAHLENKAMP, H. : Nutzung biogener Festbrennstoffe in Vergasungsanlagen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 76 (2004), Nr. 7, S. 1004–1012. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.200406159>. – DOI 10.1002/cite.200406159. – ISSN 0009286X
- [104] PIEPER, T. : *Bestimmung von Alkaliegehalten in verschiedenen Biomassen und deren Ascheproben*, Technische Universität Clausthal, Abschlussarbeit, 2016
- [105] PIOTROWSKA, P. : *Report. Bd. 12-02: Combustion properties of biomass residues rich in phosphorus*. Åbo, Finland : Åbo Akademi Process Chemistry Centre, 2012. – ISBN 978-952-12-2725-7
- [106] POYRAZ, Y. : *Einfluss der Oxidationsatmosphäre bei der Kohle- und Biomasseverbrennung*, Technische Universität Clausthal, Abschlussarbeit, 2009
- [107] POYRAZ, Y. ; WEBER R.: Untersuchung der Verbrennungs- und Ablagerungsmechanismen von Biomassen in Staubfeuerungen: Belagsbildung, Korrosion, Ascheaustrag I: In: 50. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden (2018), S. 559–568
- [108] R2B ENERGY CONSULTING GMBH (Hrsg.): *Jahresprognose zur deutschlandweiten Stromerzeugung aus EEG geförderten Kraftwerken für das Kalenderjahr 2014: Publikation - Endbericht*. Bd. Oktober 2013. Köln,
- [109] RATINGEN: *Überblick über die Gasanalysatoren; EasyLine EL3000 Serie 2008 und AO 2000 Serie 2009 Kontinuierliche Gasanalysatoren*. 2006
- [110] ROSNER, D. E. ; TASSOPOULOS, M. : Deposition rates from polydispersed particle populations of arbitrary spread. In: *AIChE Journal* Vol. 35 (1989), Nr. 9, S. 1497–1508
- [111] RÖTHELE, S. ; SYMPATEC GMBH (Hrsg.): *Dynamische Bildanalyse*: <https://www.sympatec.com/de/partikelmessstechnik/glossar/dynamische-bildanalyse/> (Zuletzt geprüft am: 24.04.2019). Clausthal-Zellerfeld,



- [112] SAMI, M. ; ANNAMALAI, K. ; WOOLDRIDGE, M. : Co-firing of coal and biomass fuel blends. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 27 (2001), Nr. 2, S. 171–214. – ISSN 03601285
- [113] SANDERS, J. ; VERINGA, H. ; MACIEJEWSKA, A. : *EUR. Scientific and technical research series*. Bd. 22461: *Co-Firing of Biomass with Coal: Constraints and Role of Biomass Pre-Treatment*. Report. Luxembourg : Publications Office, 2006. – ISBN 92–79–02989–4
- [114] SCHLÜTER, A. : *Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern*, Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 2008
- [115] SCHOLZ, R. ; BECKMANN, M. ; PIEPER, C. ; MUSTER, M. ; WEBER, R. : Considerations on providing the energy needs using exclusively renewable sources: Energiewende in Germany. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 35 (2014), S. 109–125. – ISSN 13640321
- [116] SHAO, Y. ; WANG, J. ; PRETO, F. ; ZHU, J. ; XU, C. : Ash Deposition in Biomass Combustion or Co-Firing for Power/Heat Generation. In: *Energies* 5 (2012), Nr. 12, S. 5171–5189. <http://dx.doi.org/10.3390/en5125171>. – DOI 10.3390/en5125171
- [117] SKOOG, D. A. ; HOLLER, F. J. ; CROUCH, S. R.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. 6. vollständig überarbeitete erweiterte Auflage, Lehrbuch. Berlin and Heidelberg : Springer Spektrum, 2013. – ISBN 9783642397264
- [118] SKRIFVARS, B.-J. ; HUPA, M. ; BACKMAN, R. ; HILTUNEN, M. : Sintering mechanisms of FBC ashes. In: *Fuel* 73 (1994), Nr. 2, S. 171–176. – ISSN 00162361
- [119] SMOOT, L. D. ; SMITH, P. J.: *Coal Combustion and Gasification*. New York : Plenum Press, 1985 (The Springer Chemical Engineering Series). – ISBN 978–1–4757–9721–3
- [120] SOLOMON. P. R. ; HAMBLIN, D. G.: Pyrolysis, Chemistry of Coal Conversion. In: *Plenum Press* (1985), S. 121–251
- [121] SPLIETHOFF, H. : Thermische Nutzung von Biomasse – Ausgangsstoffe und Konversionsverfahren. In: *FVS - LZE Themen, Köln* (2005), S. 56–60

- [122] SRINIVASACHAR, S. ; SENIOR, C. L. ; HELBLE, J. J. ; MOORE, J. W.: A fundamental approach to the prediction of coal ash deposit formation in combustion systems. In: *Symposium (International) on Combustion* 24 (1992), Nr. 1, S. 1179–1187. – ISSN 00820784
- [123] STAISS, F. : Jahrbuch Erneuerbare Energien. (2007), S. 1–48
- [124] STORM TECHNOLOGIES INC.: *Typical Causes of Slagging and Fouling Problems in Boilers.* <https://www.powermag.com/typical-causes-of-slagging-and-fouling-problems-in-boilers/?pagenum=6>. Version: 2015
- [125] STRELOW, M. : *Mineralumwandlung in Feuerungen: Berichte aus der Energietechnik: Technische Universität Braunschweig, Dissertation.* Aachen : Shaker, 2013. – ISBN 9783844023619
- [126] STRUSCHKA, M. ; JUSCHKA, W. ; KIMMIG, J. : *Studie zur Entwicklung einer Prüfmethode zur Beschreibung der Verschlackungsneigung von biogenen Brennstoffen: Studie im Auftrag der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW), Universität Stuttgart, Diss., 2016*
- [127] TEIXEIRA, P. ; LOPES, H. ; GULYURTLU, I. ; LAPA, N. ; ABELHA, P. : Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed. In: *Biomass and Bioenergy* 39 (2012), S. 192–203. – ISSN 09619534
- [128] TRUBETSKAYA, A. ; POYRAZ, Y. ; WEBER, R. ; WADENBÄCK, J. : Secondary comminution of wood pellets in power plant and laboratory-scale mills. In: *Fuel Processing Technology* 160 (2017), S. 216–227. – ISSN 03783820
- [129] TUMULURU, J. S. (Hrsg.) ; WRIGHT, C. T. (Hrsg.) ; BOARDMAN, R. D. (Hrsg.) ; YANCEY, N. A. (Hrsg.) ; SOKHANSANJ, S. (Hrsg.): *A review on biomass classification and composition, co-firing issues and pretreatment methods.* Bd. *INL/CON-11-22458*. 2011
- [130] VAN DYK, J. C. ; BENSON, S. A. ; LAUMB, M. L. ; WAANDERS, B. : Coal and coal ash characteristics to understand mineral transformations and slag formation. In: *Fuel* 88 (2009), Nr. 6, S. 1057–1063. – ISSN 00162361
- [131] VAN LITH, S. C. ; JENSEN, P. A. ; FRANDSEN, F. J. ; GLARBORG, P. : Release to the Gas Phase of Inorganic Elements during Wood Combustion. Part 2: Influence of Fuel Composition. In: *Energy and Fuels* 22 (2008), Nr. 3, S. 1598–1609

- [132] VASSILEV, S. v. ; BAXTER, D. ; ANDERSEN, L. K. ; VASSILEVA, C. G.: An overview of the chemical composition of biomass. In: *Fuel* 89 (2010), Nr. 5, S. 913–933. – ISSN 00162361
- [133] VASSILEV, S. v. ; BAXTER, D. ; VASSILEVA, C. G.: An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. In: *Fuel* 112 (2013), S. 391–449. – ISSN 00162361
- [134] WEBER, R. : Extracting mathematically exact kinetic parameters from experimental data on combustion and pyrolysis of solid fuels. In: *Journal of the Energy Institute* 81 (2008), Nr. No. 4, S. 226–233. – ISSN 17439671
- [135] WEBER, R. ; KUPKA, T. ; ZAJĄC, K. : Jet flames of a refuse derived fuel. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), Nr. 4, S. 922–927. – ISSN 00102180
- [136] WEBER, R. ; MANCINI, M. ; SCHAFFEL-MANCINI, N. ; KUPKA, T. : On predicting the ash behaviour using Computational Fluid Dynamics. In: *Fuel Processing Technology* 105 (2013), S. 113–128. – ISSN 03783820
- [137] WEBER, R. ; POYRAZ, Y. ; BECKMANN, A. M. ; BRINKER, S. : Combustion of biomass in jet flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015), Nr. 3, S. 2749–2758. – ISSN 15407489
- [138] WEBER, R. ; SCHAFFEL-MANCINI, N. ; MANCINI, M. ; KUPKA, T. : Fly ash deposition modelling: Requirements for accurate predictions of particle impaction on tubes using RANS-based Computational Fluid Dynamics. In: *Fuel* 108 (2013), S. 586–596. – ISSN 00162361
- [139] WIELAND, C. M.: *Simulation der Feinstaubentstehung bei der Kohlenstaubverbrennung*, Technische Universität München, Dissertation, 2015
- [140] WITTHOHN, A. : *Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohleaschen*, Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, Dissertation, 2000
- [141] XING, P. ; DARVELL, L. I. ; JONES, J. M. ; MA, L. ; POURKASHANIAN, M. ; SZUHÁNSZKI, J. ; WILLIAMS, A. : The use of equilibrium thermodynamic models for the prediction of inorganic phase changes in the co-firing of wheat straw with El Cerrejon coal. In: *Journal of the Energy Institute* (2018). – ISSN 17439671
- [142] XING, P. ; MASON, P. E. ; CHILTON, S. ; LLOYD, S. ; JONES, J. M. ; WILLIAMS, A. ; NIMMO, W. ; POURKASHANIAN, M. : A comparative assessment of biomass

- ash preparation methods using X-ray fluorescence and wet chemical analysis. In:  
*Fuel* 182 (2016), S. 161–165. – ISSN 00162361
- [143] ZELKOWSKI, J. : *Kohleverbrennung: Brennstoff, Physik und Theorie, Technik*. 1.  
Auflage, Fachbuchreihe "Kraftwerkstechnik". Essen, 1986

# A Anhang

Tabelle A.1: Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse HHS

Bezugszustände		(i.roh)	(i.an)	(i.wf)	(i.waf)
<b>IMMEDIATANALYSE</b>					
Grobe Feuchte (G)	[M.-%]	n.b.			
Wassergehalt (W)	[M.-%]	n.b.	6,59		
Aschegehalt (A), 550°C	[M.-%]	n.b.	1,74	1,86	
Flüchtige Bestandteile (FB)	[M.-%]	n.b.	75,47	76,90	82,33
Fixer Kohlenstoff (C <sub>fix</sub> )	[M.-%]	n.b.	16,20	21,24	17,67
<b>ELEMENTANALYSE</b>					
Wassergehalt (W)	[M.-%]	n.b.	6,59		
Aschegehalt (A)	[M.-%]	n.b.	1,74	1,86	
Kohlenstoff (C)	[M.-%]	n.b.	46,50	47,39	50,73
Wasserstoff (H)	[M.-%]	n.b.	5,59	5,70	6,10
Schwefel (S)	[M.-%]	n.b.	0,03	0,03	0,03
Stickstoff (N)	[M.-%]	n.b.	0,26	0,28	0,29
Chlor (Cl)	[M.-%]	n.b.	0,02	0,02	0,02
Sauerstoff (O), Diff.zu 100%	[M.-%]	n.b.	39,26	44,72	42,83
<b>KALORISCHE DATEN</b>					
Brennwert (H <sub>O</sub> )	[MJ/kg]	n.b.	18,33	18,68	19,99
Heizwert (H <sub>u</sub> )	[MJ/kg]	n.b.	16,95	18,32	18,66

Tabelle A.2: Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse Holzstaub

Bezugszustände	(i.roh)	(i.an)	(i.wf)	(i.waf)
<b>IMMEDIATANALYSE</b>				
Grobe Feuchte (G) [M.-%]	n.b.			
Wassergehalt (W) [M.-%]	n.b.	6,71		
Aschegehalt (A), 550°C [M.-%]	n.b.	0,50	0,54	
Flüchtige Bestandteile (FB) [M.-%]	n.b.	78,40	84,04	84,49
Fixer Kohlenstoff ( $C_{\text{fix}}$ ) [M.-%]	n.b.	14,39	15,42	15,51
<b>ELEMENTANALYSE</b>				
Wassergehalt (W) [M.-%]	n.b.	6,71		
Aschegehalt (A) [M.-%]	n.b.	0,50	0,54	
Kohlenstoff (C) [M.-%]	n.b.	47,47	50,88	51,16
Wasserstoff (H) [M.-%]	n.b.	5,93	6,36	6,39
Schwefel (S) [M.-%]	n.b.	0,06	0,06	0,06
Stickstoff (N) [M.-%]	n.b.	0,09	0,10	0,10
Chlor (Cl) [M.-%]	n.b.	0,01	0,01	0,01
Sauerstoff (O), Diff.zu 100% [M.-%]	n.b.	39,19	42,05	42,28
<b>KALORISCHE DATEN</b>				
Brennwert ( $H_O$ ) [MJ/kg]	n.b.	18,78	20,13	20,24
Heizwert ( $H_u$ ) [MJ/kg]	n.b.	17,32	18,74	18,84

Tabelle A.3: Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse Gärreste

Bezugszustände	(i.roh)	(i.an)	(i.wf)	(i.waf)
<b>IMMEDIATANALYSE</b>				
Grobe Feuchte (G) [M.-%]	n.b.			
Wassergehalt (W) [M.-%]	n.b.	14,69		
Aschegehalt (A), 550°C [M.-%]	n.b.	7,30	8,56	
Flüchtige Bestandteile (FB) [M.-%]	n.b.	60,42	70,82	77,45
Fixer Kohlenstoff ( $C_{\text{fix}}$ ) [M.-%]	n.b.	17,59	20,64	22,55
<b>ELEMENTANALYSE</b>				
Wassergehalt (W) [M.-%]	n.b.	14,69		
Aschegehalt (A) [M.-%]	n.b.	7,30	8,56	
Kohlenstoff (C) [M.-%]	n.b.	40,03	46,92	51,31
Wasserstoff (H) [M.-%]	n.b.	4,79	5,61	6,14
Schwefel (S) [M.-%]	n.b.	0,24	0,28	0,31
Stickstoff (N) [M.-%]	n.b.	1,54	1,81	1,97
Chlor (Cl) [M.-%]	n.b.	0,33	0,39	0,42
Sauerstoff (O), Diff.zu 100% [M.-%]	n.b.	31,10	36,44	39,85
<b>KALORISCHE DATEN</b>				
Brennwert ( $H_O$ ) [MJ/kg]	n.b.	15,60	18,29	20,00
Heizwert ( $H_u$ ) [MJ/kg]	n.b.	14,20	17,07	18,66

Tabelle A.4: Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse Getreidereststoffe

Bezugszustände		(i.roh)	(i.an)	(i.wf)	(i.waf)
<b>IMMEDIATANALYSE</b>					
Grobe Feuchte (G)	[M.-%]	n.b.			
Wassergehalt (W)	[M.-%]	n.b.	12,10		
Aschegehalt (A), 550°C	[M.-%]	n.b.	6,20	7,05	
Flüchtige Bestandteile (FB)	[M.-%]	n.b.	66,19	71,21	81,02
Fixer Kohlenstoff (C <sub>fix</sub> )	[M.-%]	n.b.	15,51	21,73	18,98
<b>ELEMENTANALYSE</b>					
Wassergehalt (W)	[M.-%]	n.b.	12,10		
Aschegehalt (A)	[M.-%]	n.b.	6,20	7,05	
Kohlenstoff (C)	[M.-%]	n.b.	40,32	43,38	49,35
Wasserstoff (H)	[M.-%]	n.b.	5,43	5,84	6,65
Schwefel (S)	[M.-%]	n.b.	0,18	0,19	0,22
Stickstoff (N)	[M.-%]	n.b.	2,14	2,46	2,62
Chlor (Cl)	[M.-%]	n.b.	0,15	0,17	0,18
Sauerstoff (O), Diff.zu 100%	[M.-%]	n.b.	33,49	40,91	40,99
<b>KALORISCHE DATEN</b>					
Brennwert (H <sub>O</sub> )	[MJ/kg]	n.b.	16,30	17,54	19,95
Heizwert (H <sub>u</sub> )	[MJ/kg]	n.b.	14,82	17,20	18,50



Tabelle A.5: Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse Pappel

Bezugszustände		(i.roh)	(i.an)	(i.wf)	(i.waf)
<b>IMMEDIATANALYSE</b>					
Grobe Feuchte (G)	[M.-%]	n.b.			
Wassergehalt (W)	[M.-%]	n.b.	12,44		
Aschegehalt (A), 550°C	[M.-%]	n.b.	3,61	4,12	
Flüchtige Bestandteile (FB)	[M.-%]	n.b.	69,66	79,56	82,98
Fixer Kohlenstoff (C <sub>fix</sub> )	[M.-%]	n.b.	14,29	16,32	17,02
<b>ELEMENTANALYSE</b>					
Wassergehalt (W)	[M.-%]	n.b.	12,44		
Aschegehalt (A)	[M.-%]	n.b.	3,61	4,12	
Kohlenstoff (C)	[M.-%]	n.b.	43,51	49,69	51,83
Wasserstoff (H)	[M.-%]	n.b.	5,49	6,27	6,54
Schwefel (S)	[M.-%]	n.b.	0,03	0,03	0,04
Stickstoff (N)	[M.-%]	n.b.	0,50	0,57	0,60
Chlor (Cl)	[M.-%]	n.b.	0,02	0,02	0,02
Sauerstoff (O), Diff.zu 100%	[M.-%]	n.b.	34,40	39,30	40,97
<b>KALORISCHE DATEN</b>					
Brennwert (H <sub>O</sub> )	[MJ/kg]	n.b.	16,76	19,14	19,96
Heizwert (H <sub>u</sub> )	[MJ/kg]	n.b.	15,26	19,77	18,53

Tabelle A.6: Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse PKE

Bezugszustände	(i.roh)	(i.an)	(i.wf)	(i.waf)
<b>IMMEDIATANALYSE</b>				
Grobe Feuchte (G) [M.-%]	n.b.			
Wassergehalt (W) [M.-%]	n.b.	5,80		
Aschegehalt (A), 550°C [M.-%]	n.b.	3,63	3,85	
Flüchtige Bestandteile (FB) [M.-%]	n.b.	74,31	78,89	82,05
Fixer Kohlenstoff (C <sub>fix</sub> ) [M.-%]	n.b.	16,26	17,26	17,95
<b>ELEMENTANALYSE</b>				
Wassergehalt (W) [M.-%]	n.b.	5,80		
Aschegehalt (A) [M.-%]	n.b.	3,63	3,85	
Kohlenstoff (C) [M.-%]	n.b.	46,12	48,96	50,92
Wasserstoff (H) [M.-%]	n.b.	6,77	7,19	7,47
Schwefel (S) [M.-%]	n.b.	0,21	0,22	0,23
Stickstoff (N) [M.-%]	n.b.	2,66	2,82	2,94
Chlor (Cl) [M.-%]	n.b.	0,22	0,23	0,24
Sauerstoff (O), Diff.zu 100% [M.-%]	n.b.	34,59	36,72	38,19
<b>KALORISCHE DATEN</b>				
Brennwert (H <sub>O</sub> ) [MJ/kg]	n.b.	19,01	20,19	20,99
Heizwert (H <sub>u</sub> ) [MJ/kg]	n.b.	17,40	18,62	19,36

Tabelle A.7: Die gesamten Brennstoffanalysedaten der Biomasse Switchgras

Bezugszustände	(i.roh)	(i.an)	(i.wf)	(i.waf)
<b>IMMEDIATANALYSE</b>				
Grobe Feuchte (G) [M.-%]	n.b.			
Wassergehalt (W) [M.-%]	n.b.	10,39		
Aschegehalt (A), 550°C [M.-%]	n.b.	1,73	1,93	
Flüchtige Bestandteile (FB) [M.-%]	n.b.	74,64	83,29	84,93
Fixer Kohlenstoff (C <sub>fix</sub> ) [M.-%]	n.b.	13,24	14,78	15,07
<b>ELEMENTANALYSE</b>				
Wassergehalt (W) [M.-%]	n.b.	10,39		
Aschegehalt (A) [M.-%]	n.b.	1,73	1,93	
Kohlenstoff (C) [M.-%]	n.b.	44,29	49,43	50,40
Wasserstoff (H) [M.-%]	n.b.	5,72	6,38	6,51
Schwefel (S) [M.-%]	n.b.	0,04	0,04	0,05
Stickstoff (N) [M.-%]	n.b.	0,37	0,41	0,42
Chlor (Cl) [M.-%]	n.b.	0,03	0,03	0,03
Sauerstoff (O), Diff.zu 100% [M.-%]	n.b.	37,46	41,77	42,59
<b>KALORISCHE DATEN</b>				
Brennwert (H <sub>O</sub> ) [MJ/kg]	n.b.	17,28	18,68	19,66
Heizwert (H <sub>u</sub> ) [MJ/kg]	n.b.	15,78	18,32	18,24

Tabelle A.8: Die gemessenen Siebdaten der Biomasse HHS

<b>Kornklasse [µm]</b>	<b>Durchgang [%]</b>	<b>RRSB-Vert. [%]</b>
0	0,0	0,0
32	8,3	5,8
45	10,7	8,9
63	13,4	13,5
90	17,8	20,8
125	23,6	30,2
180	33,9	44,1
250	48,7	59,3
355	71,3	76,1
500	92,0	89,4
710	99,8	97,2
1000	100,0	99,6
1400	100,0	100,0

Tabelle A.9: Die gemessenen Siebdaten der Biomasse Holzstaub

<b>Kornklasse [µm]</b>	<b>Durchgang [%]</b>	<b>RRSB-Vert. [%]</b>
0	0,0	0,0
32	3,0	3,7
45	8,0	6,4
63	12,7	10,8
90	19,6	18,5
125	27,4	29,4
180	41,4	46,7
250	61,0	65,9
355	83,9	85,1
500	98,1	96,4
710	100	99,7
1000	100,0	100,0

Tabelle A.10: Die gemessenen Siebdaten der Biomasse Gärreste

<b>Kornklasse [µm]</b>	<b>Durchgang [%]</b>	<b>RRSB-Vert. [%]</b>
0	0,0	0,0
32	10,6	7,5
45	13,4	11,6
63	17,0	17,6
90	22,4	26,8
125	32,2	38,5
180	45,4	54,7
250	64,8	70,8
355	85,7	86,1
500	96,7	95,6
710	99,9	99,3
1000	100,0	100,0

Tabelle A.11: Die gemessenen Siebdaten der Biomasse Getreidereststoffe

<b>Kornklasse [µm]</b>	<b>Durchgang [%]</b>	<b>RRSB-Vert. [%]</b>
0	0,0	0,0
32	23,0	17,8
45	26,6	23,2
63	30,5	29,6
90	36,4	37,9
125	40,8	46,9
180	47,2	57,9
250	55,5	68,2
355	68,9	78,7
500	87,3	87,5
710	99,6	93,9
1000	100,0	97,7
1400	100,0	99,3
2000	100,0	99,9
2800	100,0	100,0

Tabelle A.12: Die gemessenen Siebdaten der Biomasse PKE

<b>Kornklasse [µm]</b>	<b>Durchgang [%]</b>	<b>RRSB-Vert. [%]</b>
0	0,0	0,0
32	1	2,5
45	4,2	4,3
63	10,9	7,2
90	18,2	12,5
125	25,9	20,1
180	37,6	33,2
250	50,8	49,5
355	67,8	69,8
500	85,1	87,4
710	98,2	97,3
1000	99,8	99,8
1400	99,9	100,0
2000	100,0	100,0

Tabelle A.13: Die gemessenen Siebdaten der Biomasse Switchgras

<b>Kornklasse [µm]</b>	<b>Durchgang [%]</b>	<b>RRSB-Vert. [%]</b>
0	0,0	0,0
32	4,1	2,6
45	5,0	4,5
63	7,0	7,6
90	10,9	13,2
125	16,3	21,5
180	27,3	35,5
250	45,7	52,7
355	71,4	73,5
500	92,6	90,2
710	99,9	98,4
1000	100,0	99,9
1400	100,0	100,0

Tabelle A.14: Die gemessenen Siebdaten der Biomasse Pappel

<b>Kornklasse [µm]</b>	<b>Durchgang [%]</b>	<b>RRSB-Vert. [%]</b>
0	0,0	0,0
32	12,9	8,6
45	15,6	12,7
63	18,1	18,4
90	23,2	26,9
125	29,8	37,3
180	40,7	51,6
250	54,1	66,0
355	72,2	80,8
500	90,8	91,8
710	99,9	97,8
1000	99,9	99,7
1400	100,0	100,0

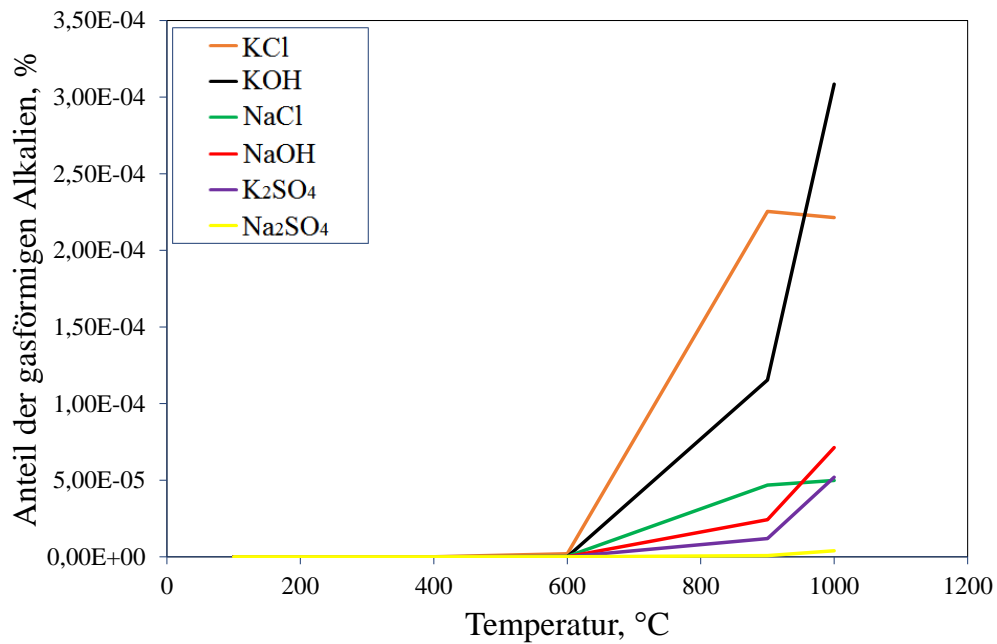


Abbildung A.1: Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastemperatur für die Biomasse Holzstaub (FactSage)

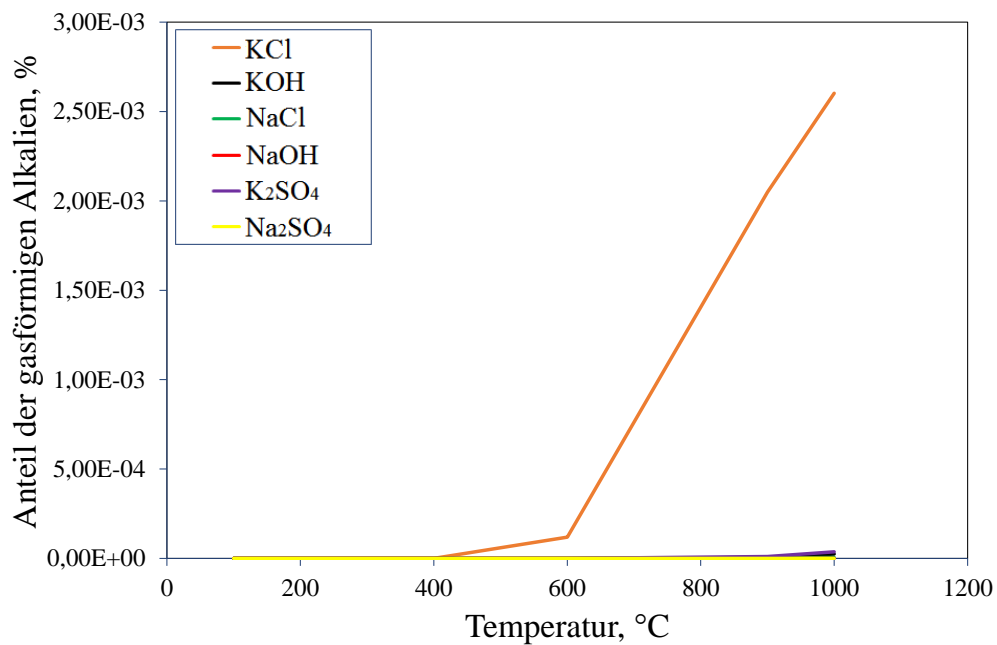


Abbildung A.2: Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastemperatur für die Biomasse Pappel (FactSage)



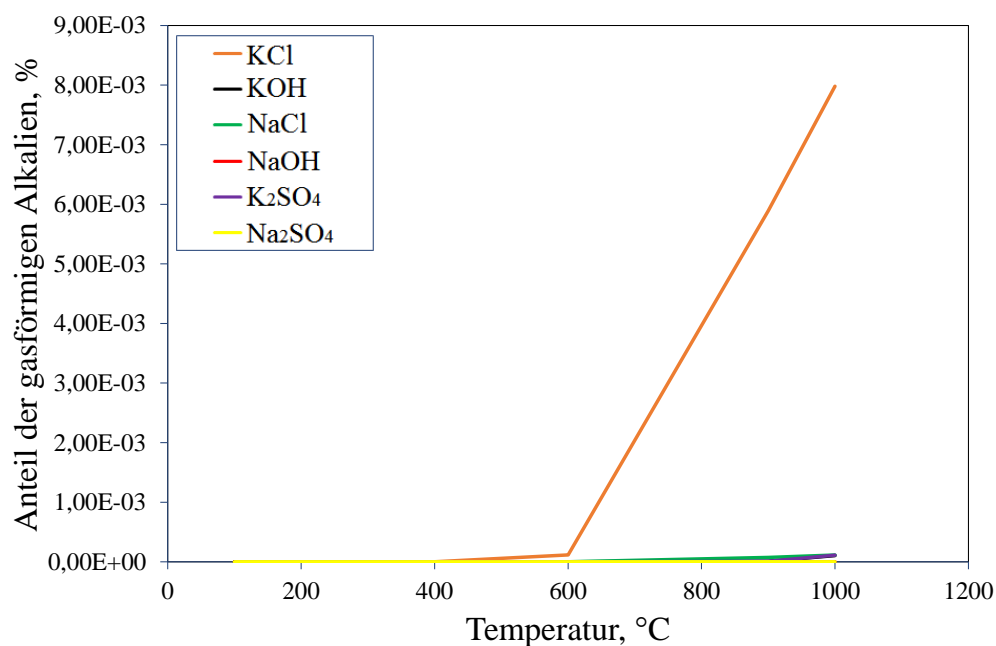


Abbildung A.3: Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastemperatur für die Biomasse Gärreste (FactSage)

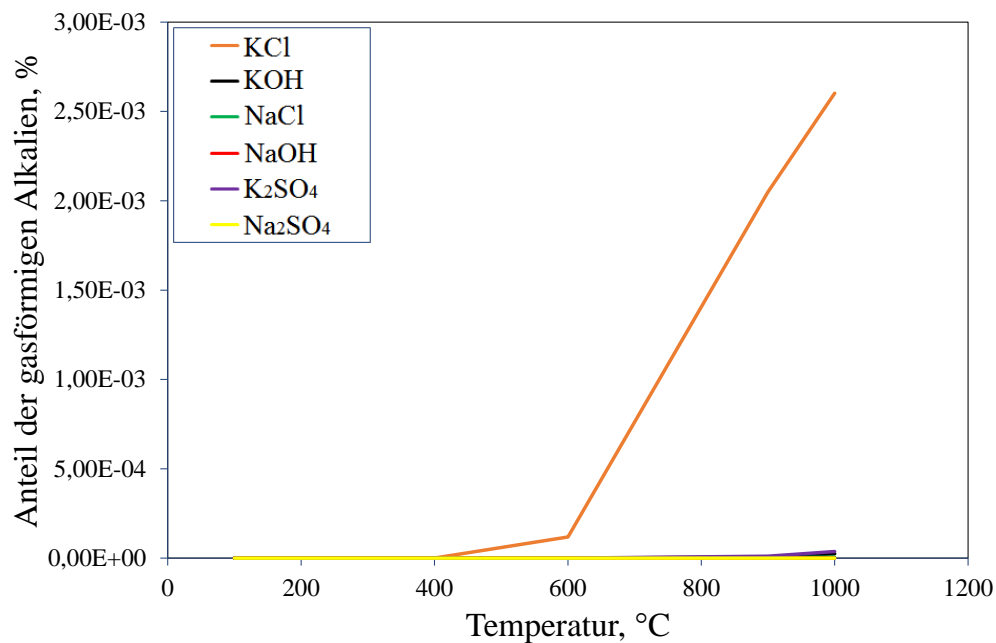


Abbildung A.4: Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastemperatur für Biomasse Getreidereststoffe (FactSage)

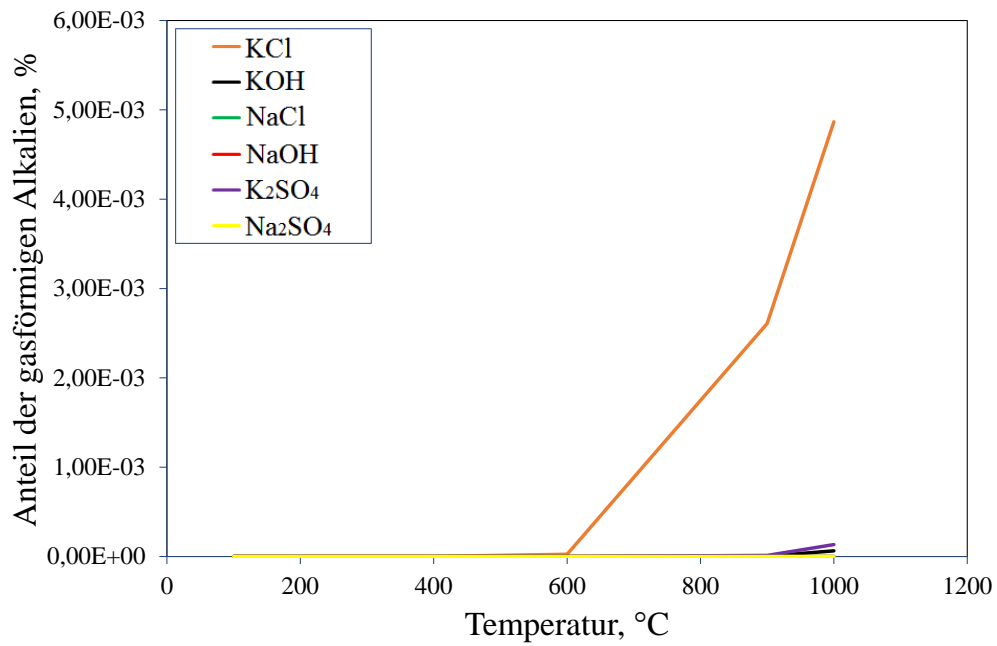


Abbildung A.5: Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastemperatur für die Biomasse PKE (FactSage)

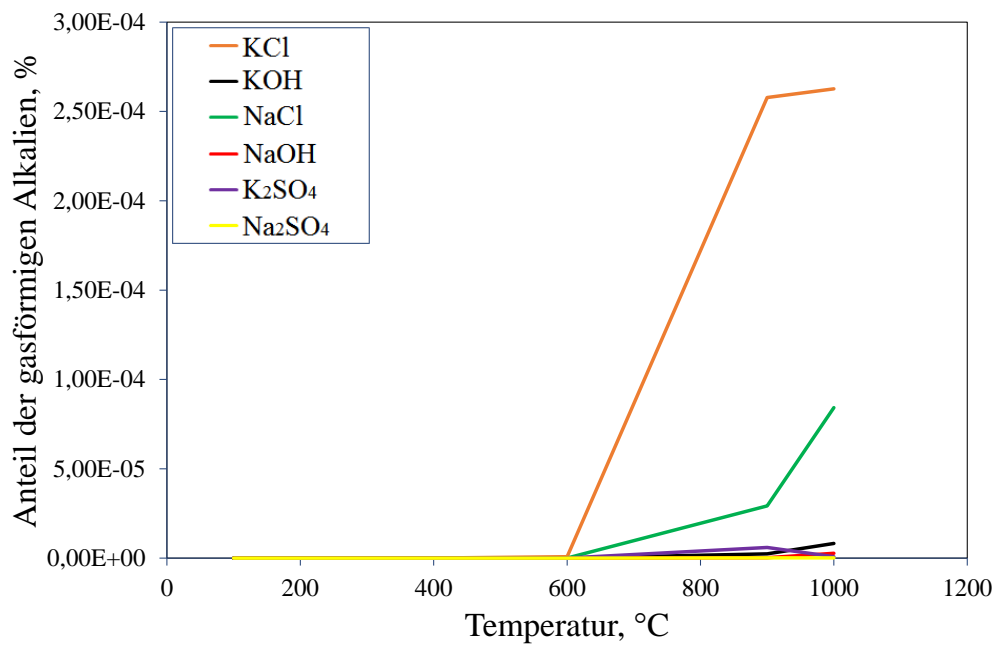


Abbildung A.6: Stoffmengenanteil der gasförmigen Alkalien als Funktion der Abgastemperatur für die Biomasse Switchgrass (FactSage)

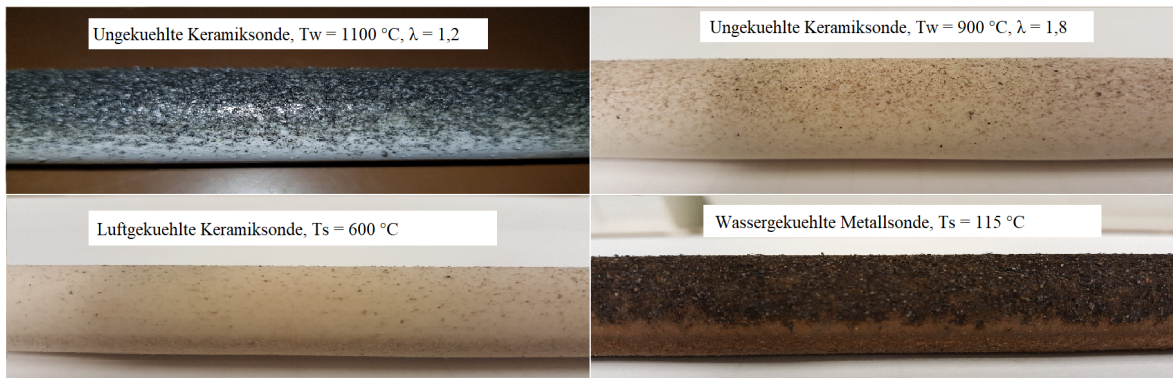


Abbildung A.7: Die Ablagerungssonden der Biomasse Switchgras

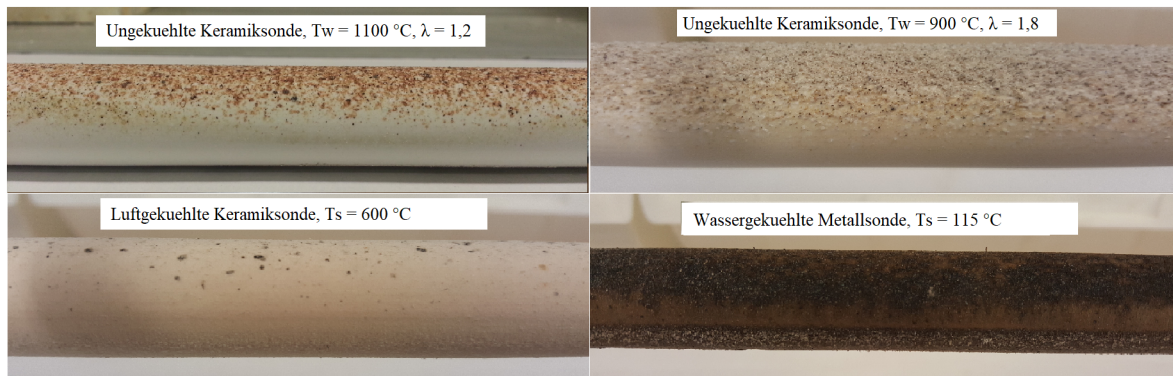


Abbildung A.8: Die Ablagerungssonden der Biomasse Pappel

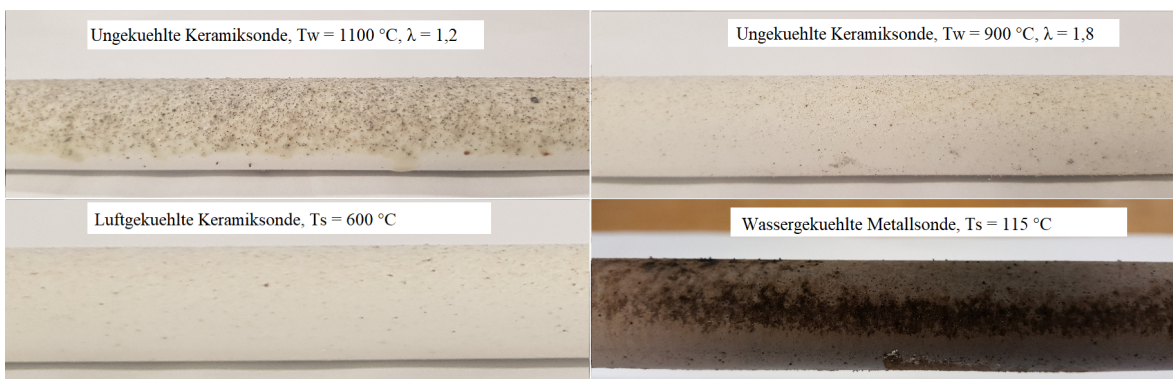


Abbildung A.9: Die Ablagerungssonden der Biomasse PKE

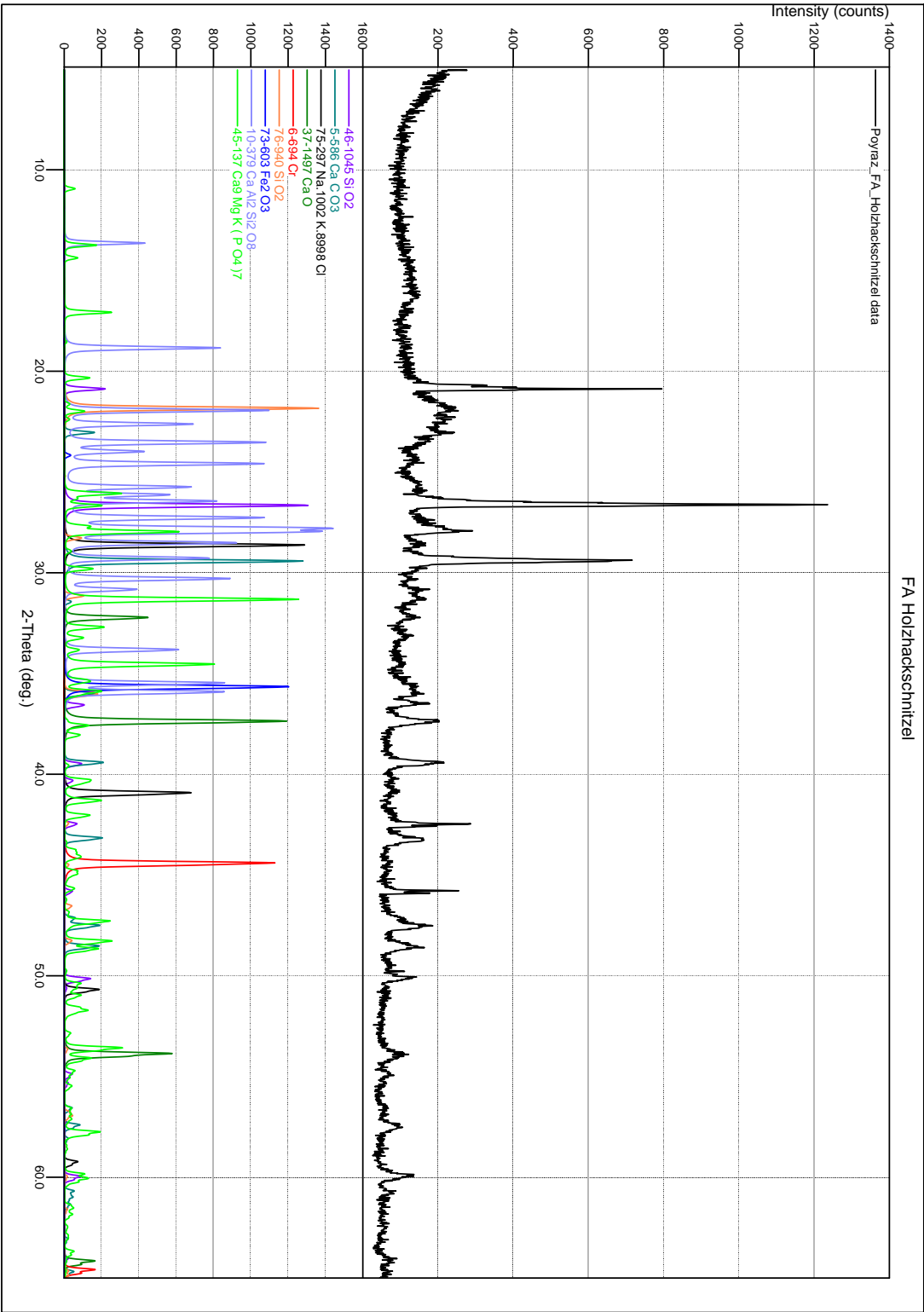


Abbildung A.10: Messergebnisse der XRD-Analyse für Biomasse HHS

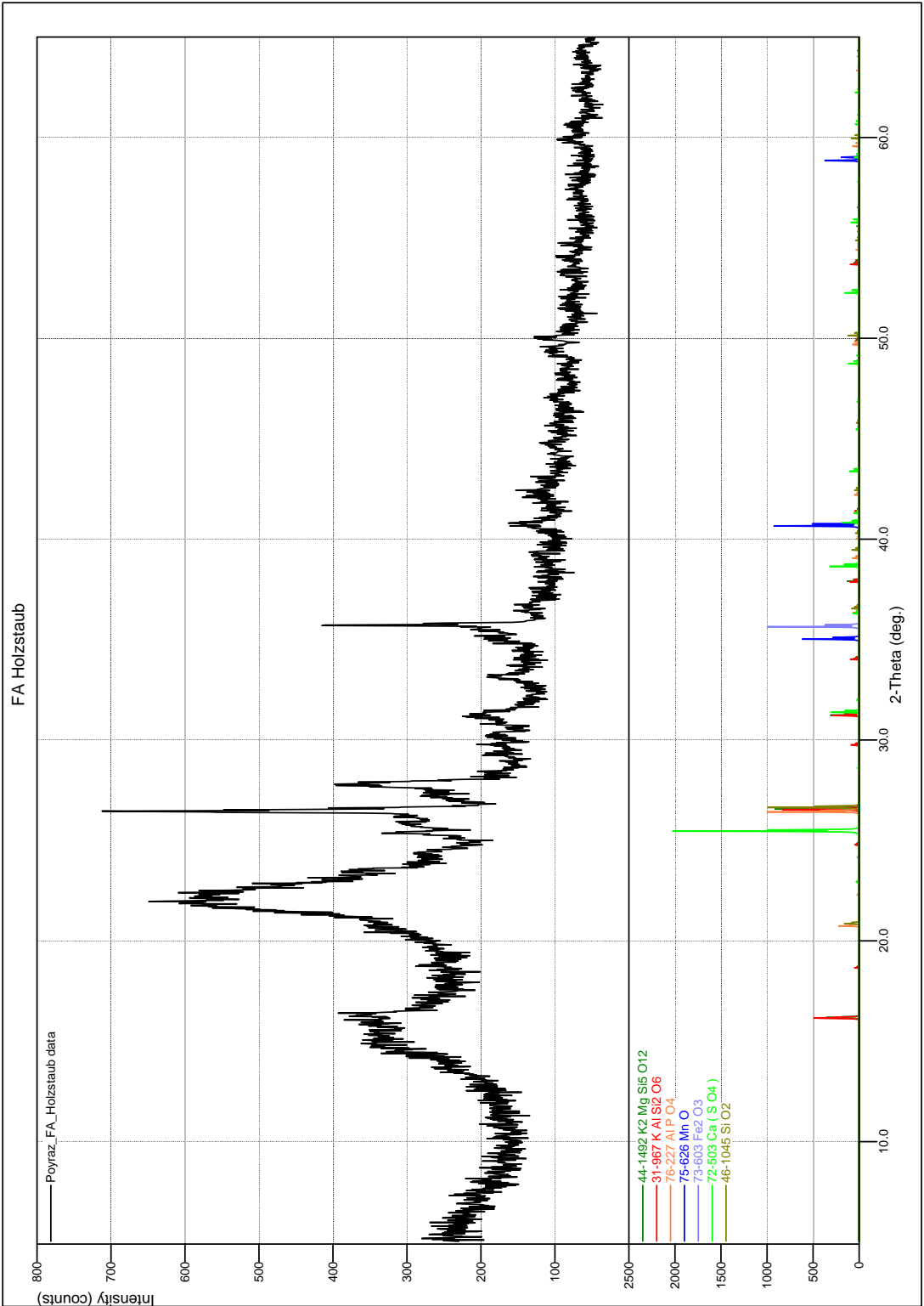


Abbildung A.11: Messergebnisse der XRD-Analyse für Biomasse Holzstaub

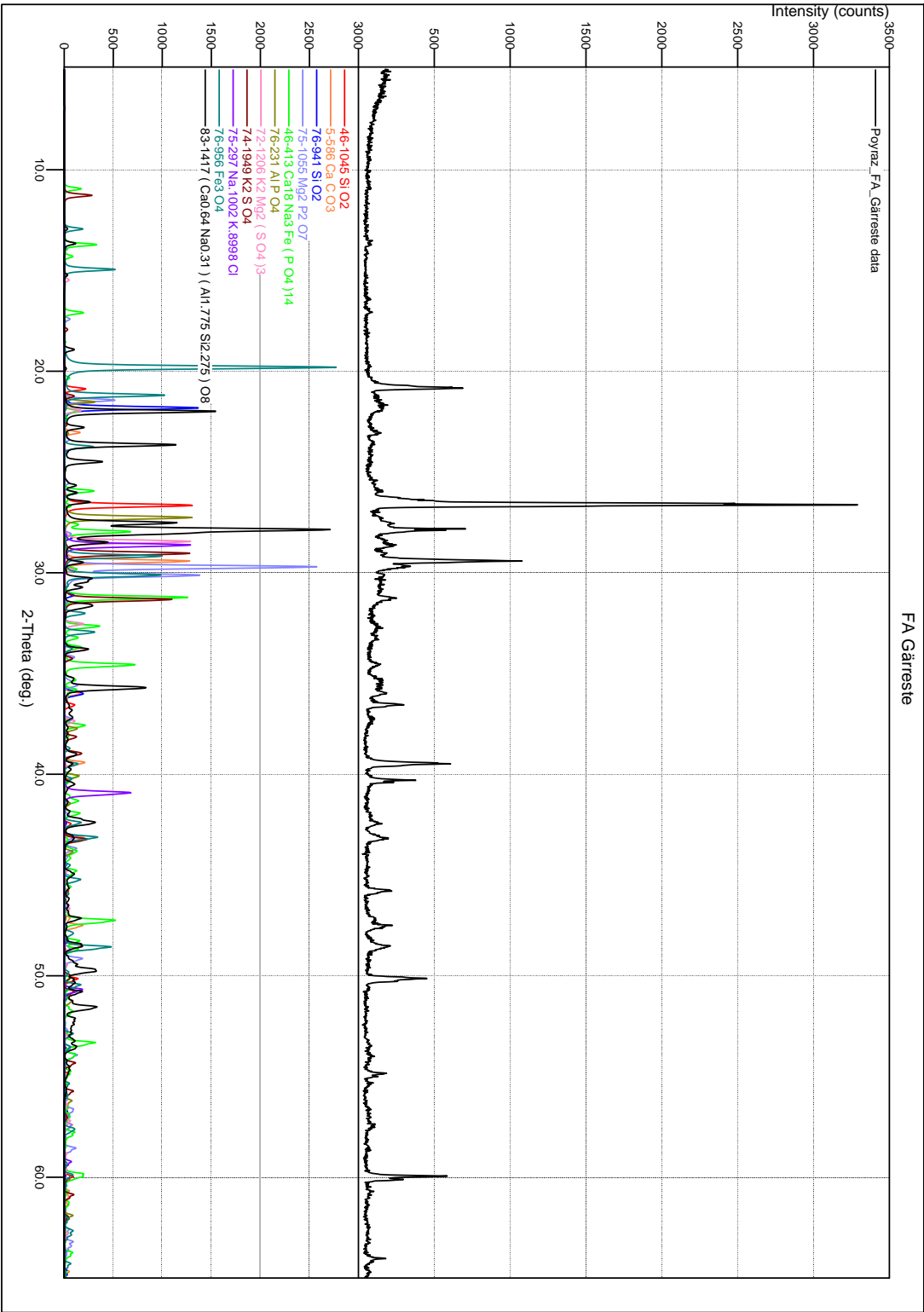


Abbildung A.12: Messergebnisse der XRD-Analyse für Biomasse Gärreste

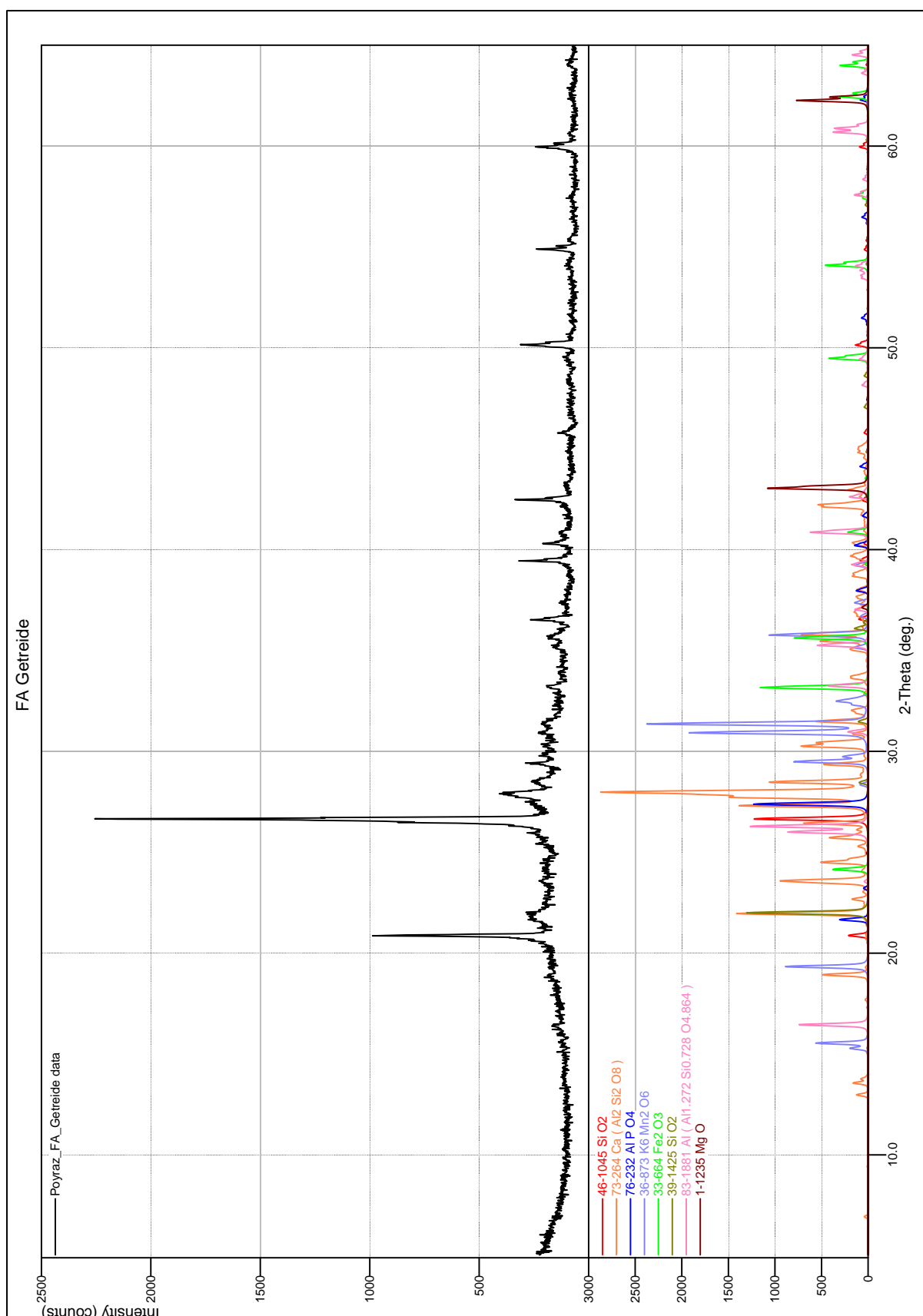


Abbildung A.13: Messergebnisse der XRD-Analyse für Biomasse Getreidereststoffe

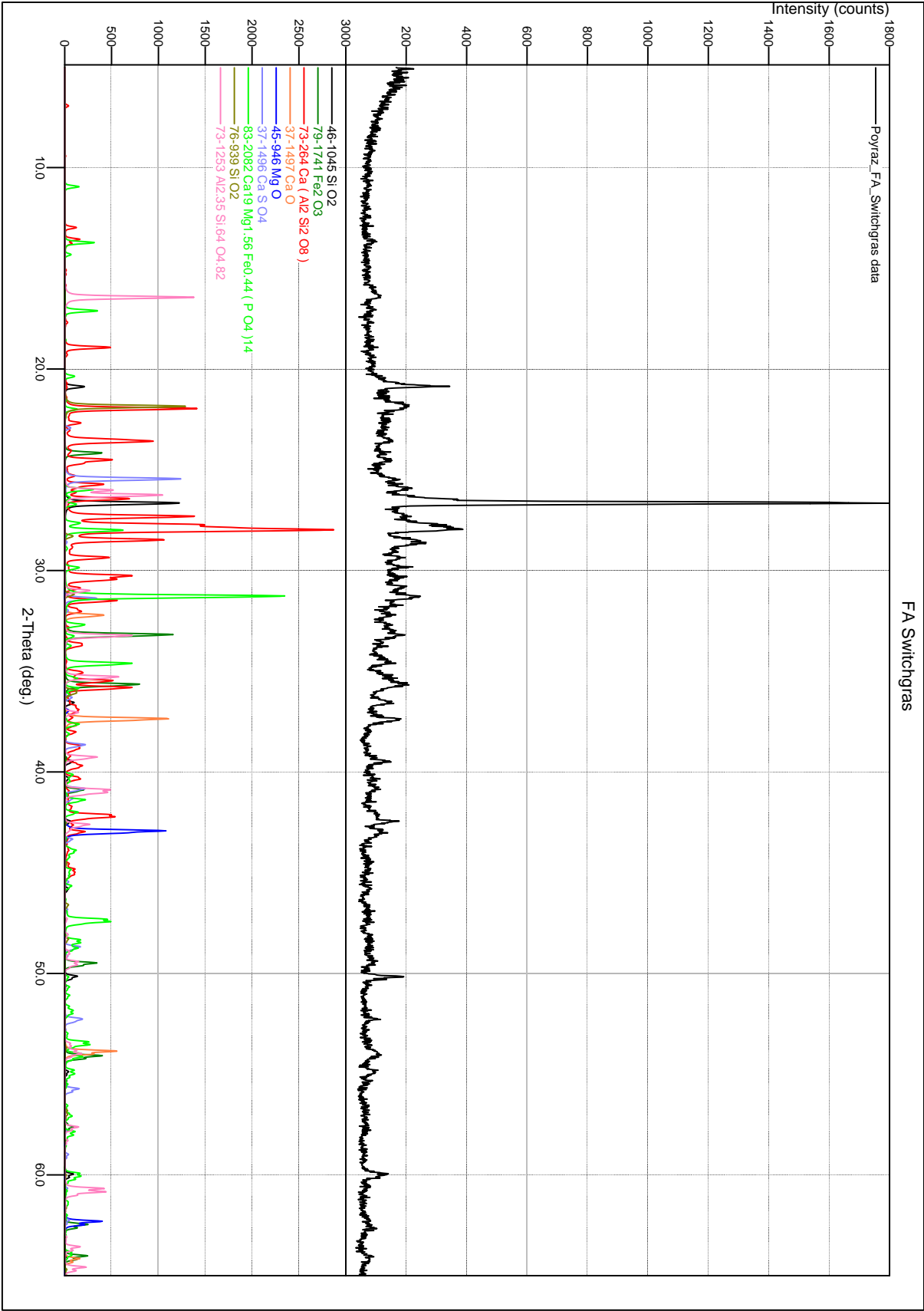
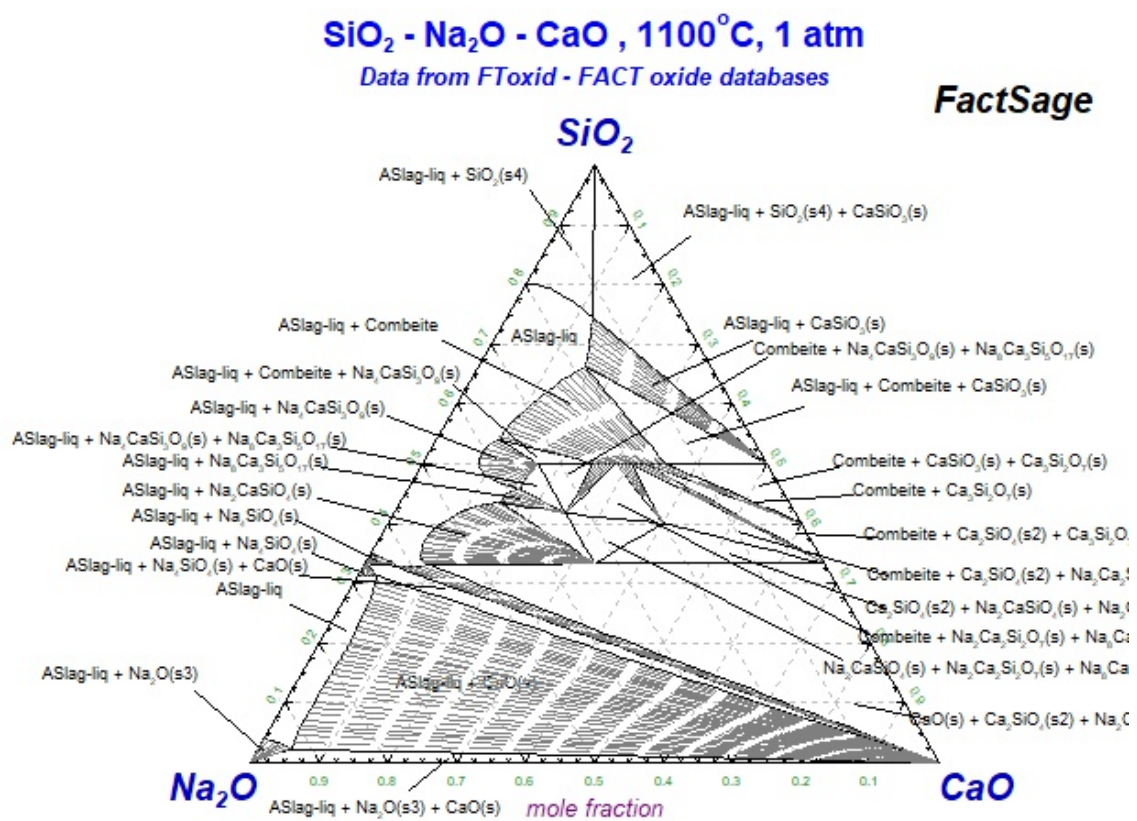
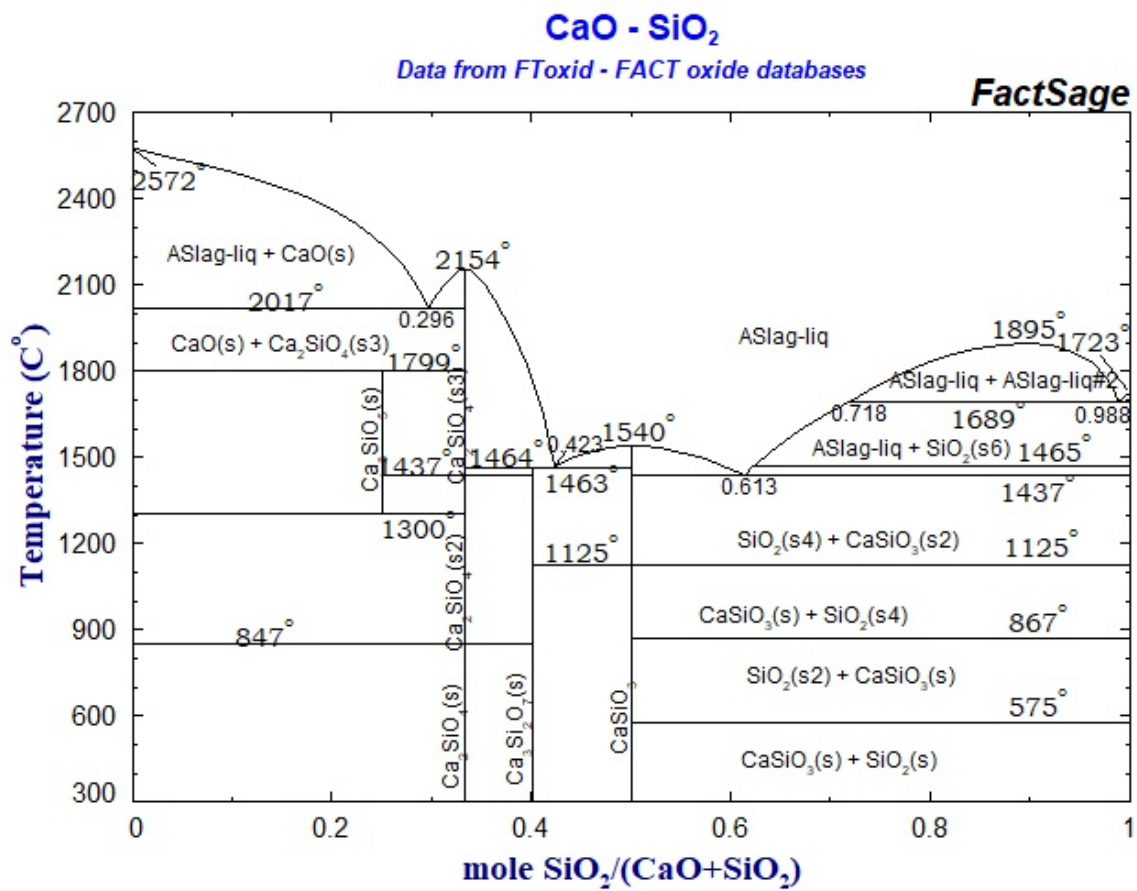
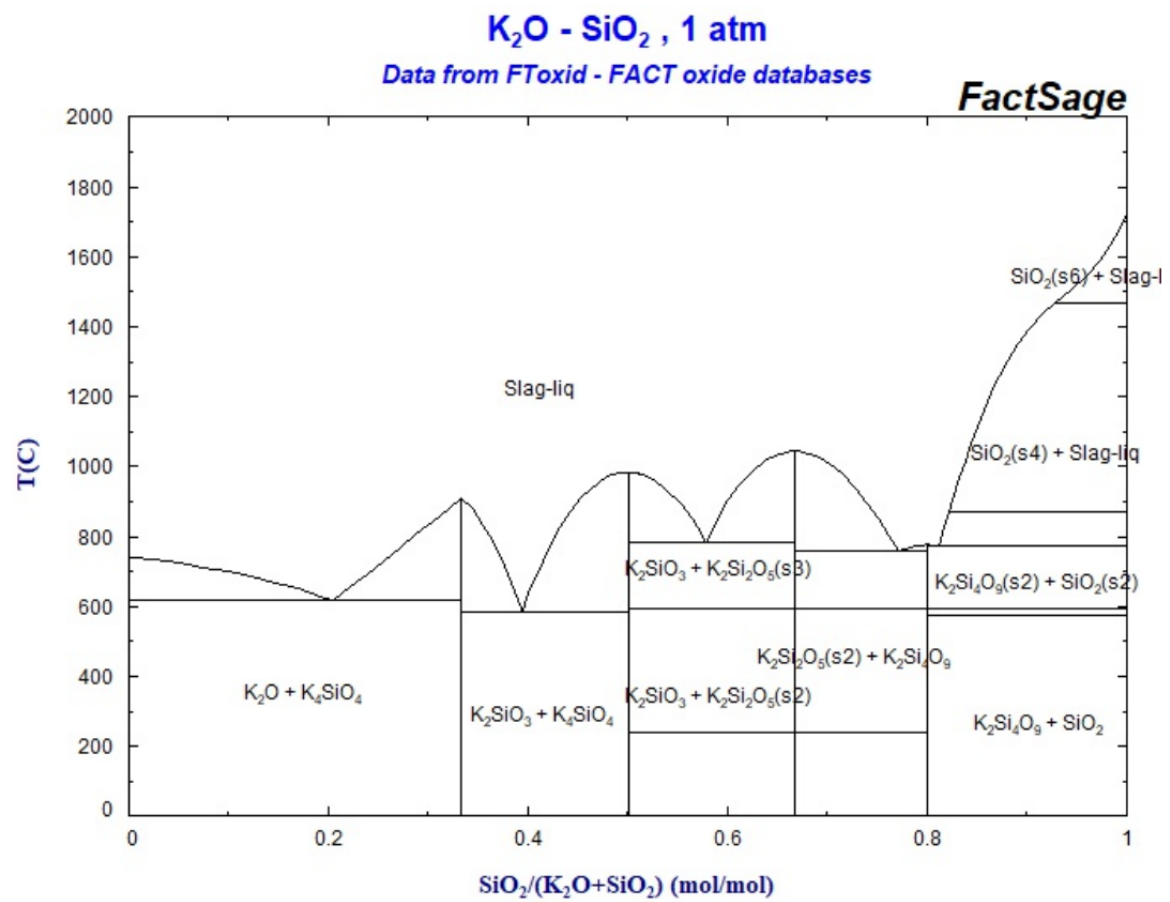


Abbildung A.14: Messergebnisse der XRD-Analyse für Biomasse Switchgras



Abbildung A.15: Das Phasendiagramm von SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO


Abbildung A.16: Das Phasendiagramm von CaO-SiO<sub>2</sub>

Abbildung A.17: Das Phasendiagramm von K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>

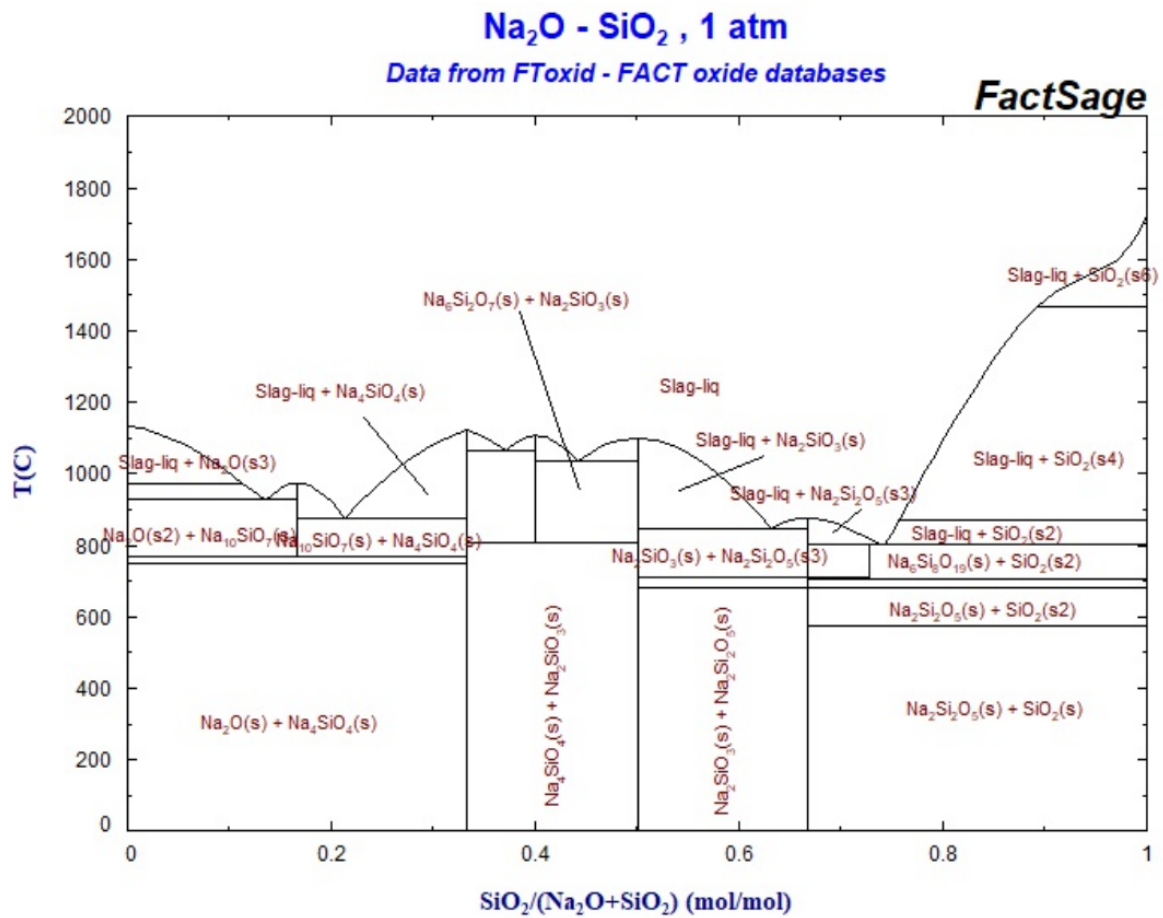


Abbildung A.18: Das Phasendiagramm von Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>



